

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI JAMES

CHARGÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES

Première thèse

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DU CYANOGENÈ

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 23 mars 1955 devant la commission d'examen

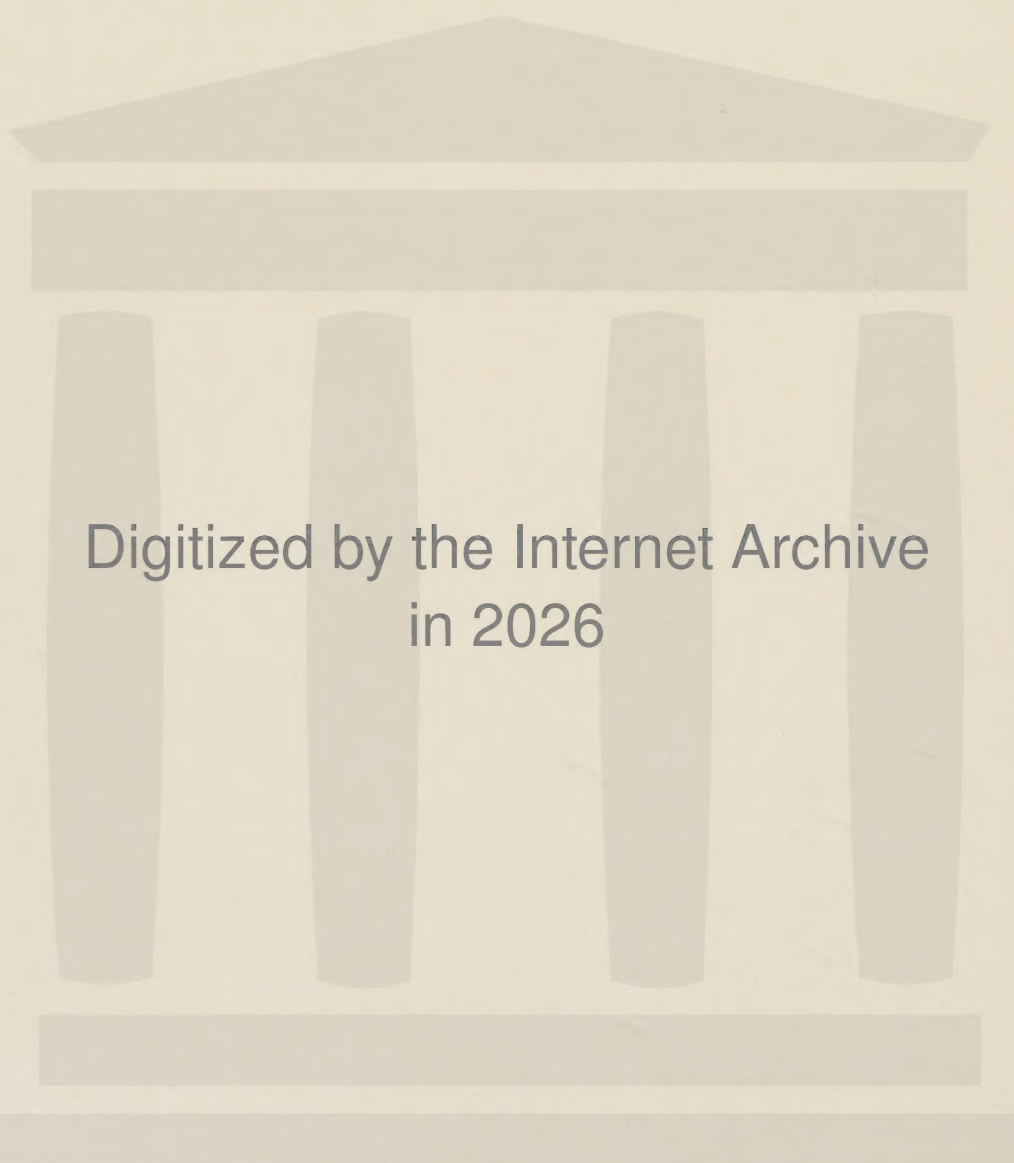
MM. P. PASCAL	<i>Président.</i>
P. LAFFITTE . . .	} <i>Examineurs.</i>
P. JACQUINOT .	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XII, n° 12, p. 1241 (1957) et Vol. XIII, n° 1, p. 83 (1958)

—
PARIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552212_0052

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HENRI JAMES

CHARGÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.
ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES

Première thèse

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DU CYANOGENÈ

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 23 mars 1955 devant la commission d'examen

MM. P. PASCAL	<i>Président.</i>
P. LAFFITTE . . .	} <i>Examineurs.</i>
P. JACQUINOT.	

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

Vol. XII, n° 12, p. 1241 (1957) et Vol. XIII, n° 1, p. 83 (1958)

—
PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen..... J. PÉRÈS.

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	JANET.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
R. LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	QUENEY.....	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN.....	T	Embryologie.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	EICHHORN.....	T	Biol. végétale (P.C.B.).
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	DE CUGNAC.....	T	Biol. végétale (P.C.B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	THELLIER.....	T	Physique du Globe.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	AUDUBERT.....	T	Électrochimie.
PÉRÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	GRIVET.....	T	Radio-électricité.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	THIERY.....	T	Mécanique appliquée.
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DUBREIL.....	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
J. BOURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET.....	T	Chimie organique.
M ^{me} JOLIO-Curie	T	Physique nucléaire et Radio-activité.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée
PLANTÉFOL.....	T	Botanique.	CHAMPETH.....	T	Chimie macromoléculaire.
GRASSÉ.....	T	Evolution des êtres organisés.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	JUNG.....	T	Pétrographie.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TRILLAT.....	T	Chimie Physique.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	WIEMANN.....	T	Chimie (M. P. C.).
WYART.....	T	Minéralogie.	JACQUINOT.....	T	Spectroscopie et Physique céleste.
TEISSIER.....	T	Zoologie.	VASSY.....	T	Physique de l'atmosph.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
MONNIER.....	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL.....	T	Chimie (P.C.B.).
PIVETEAU.....	T	Géologie.	HOCART.....	T	Minéralogie.
ROCARD.....	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX.....	T	Biol. animale (P.C.B.).
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	MAY.....	T	Biol. animale (P.C.B.).
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	CHOQUET.....	T	Calcul différentiel et intégral.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	FELDMANN.....	T	Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biol. animale (P.C.B.).	GUINIER.....	T	Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.	JOST.....	T	Biologie (P.C.B.).
P. DRACH.....	T	Zoologie.	FORTET.....	T	Calcul des probabilités.
KASTLER.....	T	Physique.	SCHWARTZ.....	T	Méthode mathématique de la Physique.
EPHROSSI.....	T	Génétique.	CHOUARD.....	T	Physiologie végétale.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.	MALA'ARD.....	T	Aviation.
RIVIÈRE.....	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT.....	T	Calcul différentiel.
GAUTHIERET.....	T	Biologie végétale (P.C.B.).	NORMANT.....	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS.....	T	Physique.	BENARD.....	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS.....	T	Biologie cellulaire.	BUVAT.....	T	Botanique (E.N.S.).
ARNULF.....	T	Optique appliquée.	DUGUE.....	T	Statistiques mathématiques.
M. MORAND.....	T	Physique.	GELOSO.....	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOLEILLET.....	T	Physique.	SOULAIRAC.....	T	Psychophysiologie.
FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH.....	T	Physiologie végétale.
DANJON.....	T	Astronomie.	MARÉCHAL.....	T	Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.	CHADEFAUD.....	T	Botanique.
			DESTIAU.....	T	Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} LE BRETON.....	T	Physiologie générale.
			SALEM.....	T	Mathématiques générales.
			ESCLANGON.....	T	Physique (P.C.B.).
			LELONG.....	T	Mathématiques générales.

Secrétaire général..... CH. MONIER.

A MONSIEUR PAUL LAFITTE

PROFESSEUR A LA SORBONNE

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie générale, sous la direction de M. P. LAFFITTE, professeur à la Sorbonne. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour l'intérêt constant et les encouragements qu'il nous a donnés.

Nous prions M. le professeur P. PASCAL, membre de l'Institut, d'agréer l'expression de notre vive reconnaissance pour l'accueil qu'il a bien voulu nous réserver dans son laboratoire et la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée. Nous lui exprimons notre gratitude d'avoir accepté de présider notre thèse.

Nous adressons nos remerciements à M. le professeur P. JACQUINOT qui a bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Ces recherches ont été entreprises grâce à l'aide matérielle qui nous a été accordée par le directeur du Centre national de la recherche scientifique : nous lui exprimons ici toute notre reconnaissance.

Nous sommes heureux, enfin, de pouvoir remercier de leurs témoignages de sympathie nos camarades et le personnel du laboratoire.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DU CYANOGENÈ

INTRODUCTION

Lorsque le mélange d'un gaz ou d'une vapeur combustible avec un gaz comburant se trouve porté à certaines valeurs de la température et de la pression, le mélange subit des transformations qui se traduisent par des diminutions des concentrations des réactifs et l'apparition de nouvelles substances qui sont accompagnées d'un dégagement d'énergie.

Si la variation des concentrations en réactifs (c'est-à-dire la vitesse de la réaction ou le dégagement d'énergie au sein du mélange ces deux fonctions étant liées), devient suffisamment grande, l'accélération de la réaction prend une valeur très élevée et s'accompagne d'un phénomène lumineux : la flamme.

Ce passage de la réaction dite lente à la réaction vive conduisant à l'apparition de la flamme est fonction, pour un mélange susceptible de brûler, des valeurs de la température et de la pression.

Préciser ces conditions, par une méthode appropriée, c'est déterminer les limites d'inflammation spontanée du mélange. Il existe un grand nombre de méthodes expérimentales de détermination de ces limites ou, d'une façon plus restreinte, des températures d'inflammation spontanée. Nous citerons, pour mémoire, celles qui ont été le plus fréquemment employées :

- 1) la méthode dynamique ou du courant gazeux de MALLARD et LE CHATELIER (1),
- 2) la méthode dite du tube concentrique de DIXON (2),
- 3) la méthode par compression adiabatique de NERNST (3),
- 4) la méthode statique dite aussi du « pyromètre » de MALLARD et LE CHATELIER (1).

Les conditions expérimentales de l'apparition de la flamme étant déterminées, il reste à interpréter le phénomène. Jusqu'au début de ce siècle, la théorie thermique permit d'expliquer la plupart des réactions. Celles qui présentaient des anomalies avec la théorie classique étaient interprétées, d'ailleurs d'une façon plus ou moins nette, en faisant intervenir des causes perturbatrices. C'est BODENSTEIN (4) qui, en 1913, introduit pour la première fois l'idée de chaînes réactionnelles afin d'expliquer le rendement quantique anormalement élevé de la réaction photochimique de synthèse de l'acide chlorhydrique. Mais c'est vers 1928 que se fonde réellement la nouvelle théorie avec les travaux d'HINSHELWOOD (5) et de SEMENOFF (6).

Deux théories sont ainsi en présence pour interpréter un même fait : l'inflammation d'un mélange de gaz susceptibles de brûler. Malheureusement, le développement de l'une ou l'autre théorie conduit à des relations semblables qui ne peuvent à elles seules déterminer le processus physicochimique du phénomène. Et si la théorie des réactions en chaînes a donné des preuves d'une plus grande généralité d'application, par exemple dans les réactions photochimiques (4) (7) et dans les phénomènes particuliers d'oxydation de certaines substances comme H_2 , CO , PH_3 et les hydrocarbures, nous verrons que certains faits sont susceptibles d'une meilleure explication par la théorie thermique.

Toute étude cinétique d'un nouveau combustible est l'occasion d'une confrontation renouvelée de ces deux grandes théories. En dehors de toute préoccupation légitime d'application pratique d'un phénomène de combustion, il apparaît évident, et l'expérience le confirme, que l'étude d'un système réactionnel simple est davantage susceptible d'une interprétation théorique. En ce sens, le système cyanogène-oxygène nous a paru présenter un intérêt certain et nous en avons fait l'objet de la présente étude.

HISTORIQUE

Le cyanogène semble avoir été reconnu comme combustible par BUNSEN (8) au milieu du siècle dernier. Mais c'est DIXON (9) qui, en 1886, entreprend la première étude de l'explosion de mélanges de cyanogène et d'oxygène. Il utilise comme source d'énergie d'initiation de la réaction l'étincelle électrique. Il trouve que l'anhydride carbonique est le seul produit final de la réaction et que sa formation ne semble pas affectée par la présence de vapeur d'eau. Par la suite (10), une étude plus détaillée du phénomène prouve la coexistence de deux réactions : la première, fournissant l'oxyde de carbone, se produisant dans le front de flamme, la seconde, donnant l'anhydride carbonique, se produisant derrière le front de flamme.

En 1894, SMITHELLS et DENT (11) vérifient cette affirmation par leurs études sur un dispositif séparateur de flammes qui porte leurs noms : la flamme d'un prémélange cyanogène-air peut subir la division en deux cônes de flammes dont le supérieur présente les caractéristiques de la combustion de l'oxyde de carbone.

En 1909, DIXON et COWARD (2) publient les premières déterminations de températures d'auto-inflammation du cyanogène dans l'air et l'oxygène. Ils utilisent la méthode dite du « tube concentrique » dans laquelle un courant de combustible diffuse dans l'air ou l'oxygène, l'ensemble étant porté à une température repérée. Une température d'environ 850° C est déterminée pour l'inflammation du cyanogène dans ces conditions. L'inconvénient majeur de cette méthode dynamique est qu'elle ne permet pas de connaître avec précision les concentrations respectives des réactifs au moment de l'explosion. Elle fournit cependant une première indication sur la difficulté d'initiation de la réaction cyanogène-oxygène.

C'est en 1931 que HADOW et HINSHELWOOD (12) publient la première étude cinétique de la réaction

cyanogène-oxygène. Utilisant la méthode statique de MALLARD et LE CHATELIER (1), que nous décrirons ultérieurement, ils ont étudié l'évolution de la réaction lente d'oxydation du cyanogène par des déterminations quantitatives, après trempe des mélanges, du cyanogène et des produits de combustion : l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique. Ce travail a malheureusement été dévié de son but par les choix mêmes de la méthode (par analyse chimique) et du processus expérimental : les déterminations quantitatives des gaz réactionnels nécessitent en effet un récipient de réaction suffisamment vaste dont le temps de remplissage fausse les mesures du temps et des variations de pression : la réaction pouvant débiter durant l'introduction des gaz. En outre, il apparaît que le mélange réactionnel était fait à l'intérieur de la chambre à réaction, ce qui est une cause d'erreur assez importante pour les réactions à faible période d'induction comme c'est le cas pour le système cyanogène-oxygène. Ce travail présente cependant un grand intérêt par les nombreuses observations expérimentales qu'il renferme dont certaines, par la méthode même mise en jeu, ne nous auraient pas été accessibles. Il a constitué notre principale référence et nous y reviendrons souvent au cours de notre exposé.

Avant de terminer ce bref historique de la question, nous rappellerons sommairement les travaux effectués sur l'inflammation par étincelle électrique des mélanges cyanogène-oxygène et sur la flamme du cyanogène. C'est THORNTON, en 1917 (13), qui détermine le premier domaine d'inflammabilité du cyanogène dans l'air. Le travail est repris et précisé par BERL et BARTH en 1933 (14). Enfin, PANNETIER a récemment (15) (16) reconsidéré le problème de l'inflammation du cyanogène en faisant intervenir le caractère radicalaire de la réaction.

La flamme du cyanogène, en ce qui concerne la réaction chimique de combustion, a fait l'objet des recherches analytiques de DOLIQUE (17) sur les produits de combustion vive à l'eudiomètre. PANNETIER (15) (18) (19) a montré par une étude photospectroscopique l'influence de divers facteurs sur la flamme du cyanogène et en a donné une interprétation faisant intervenir des réactions entre radicaux.

Citons enfin les travaux récents de THOMAS, GAYDON et BREWER (20) et de CONWAY, WILSON et GROSSE (21) sur la température de la flamme du cyanogène, environ 4 700° C, la plus haute température que l'on puisse obtenir par une combustion naturelle. Ce caractère de haute thermicité vient renforcer les hypothèses précédemment émises d'une réaction radicalaire.

Bien que ces derniers travaux concernent davantage la flamme que le processus « lent » y conduisant, certains caractères du phénomène, comme l'auto-entretien de la flamme, sont susceptibles d'être rapprochés des caractères thermiques de la réaction d'auto-inflammation.

MÉTHODE ET APPAREILLAGE

Parmi les méthodes d'étude des conditions d'inflammation d'un mélange gazeux, la méthode statique dite « du pyromètre » de MALLARD et LE CHATELIER se distingue par les possibilités qu'elle fournit de fixer avec précision les paramètres principaux de la réaction : la température, la concentration des mélanges explosifs étudiés et la pression sous laquelle ces mélanges sont introduits. Elle permet en outre, avec une relative facilité, l'étude des variations de pression au cours de la réaction. C'est la méthode que nous avons choisie. Elle consiste à introduire brusquement le mélange combustible dans une enceinte (le pyromètre), préalablement vidée et portée à une température repérée.

Le dispositif initial de MALLARD et LE CHATELIER a subi de nombreux perfectionnements par les chercheurs qui l'ont utilisé. Nous citerons en particulier TAFFANEL et LE FLOCH (22), MASON et WHEELER (23), PRETTRE (24), BARON (25), DUGLEUX (26) et FRÉLING (27).

L'appareil que nous avons utilisé comprend essentiellement quatre parties (fig. 1) :

1. Le pyromètre et son four.

Le pyromètre (p) est un cylindre de silice transparente de 125 mm de longueur et de 20 ou 30 mm de diamètre. Il est muni d'une canalisation de 4 mm de diamètre permettant de faire le vide dans l'enceinte et d'introduire ultérieurement les mélanges gazeux étudiés. La face opposée à la canalisation est dressée optiquement et permet l'observation.

Le four est fermé à ses deux extrémités par des bouchons d'amiante. Du côté de l'observation, un orifice est percé et fermé par une glace. La stabilisation de la température est assurée par la stabilisation de la tension du secteur (Regu volt M. C. B.). Un alternostat (Ferrix) permet le réglage de la puissance désirée. En régime permanent, l'isolation thermique du four permet une température uniforme à $\pm 2^\circ \text{C}$ sur une longueur de 10 cm de part et d'autre du centre. Un manchon d'acier inoxydable placé dans cet espace, assure l'uniformisation de température du pyromètre à moins d'un degré. La température est mesurée par un couple Pt-Pt Rhodié 10 % étalonné.

2. Les ballons de stockage des mélanges gazeux permanent (B) et d'introduction (b).

Les ballons (b) sont seuls mis en communication avec la chambre à réaction.

3. Les instruments de mesure (M) du vide (jauge de MacLeod) et de pression (manomètres à mercure).

4. L'installation de vide (V), pompes à palettes et trompe à diffusion de mercure.

L'ensemble est conçu de façon qu'une partie quelconque de l'appareil puisse être mise en communication avec l'installation de vide primaire ou secondaire.

Le transport des mélanges gazeux dans l'appareil est réalisé en général par déséquilibre de pression. Une pompe de Töpler permet cependant la compression ou la dépression, sans perte de mélange, en toute partie de l'appareil.

Deux dispositifs annexes sont prévus, l'un en vue de suivre les variations de pression au cours de la réaction, l'autre en vue de permettre un soutirage des mélanges dans le pyromètre au cours de la réaction. Nous reviendrons sur le premier ultérieurement. Le second est constitué par un robinet à deux voies parallèles (S) situé à proximité de la sortie du pyromètre.

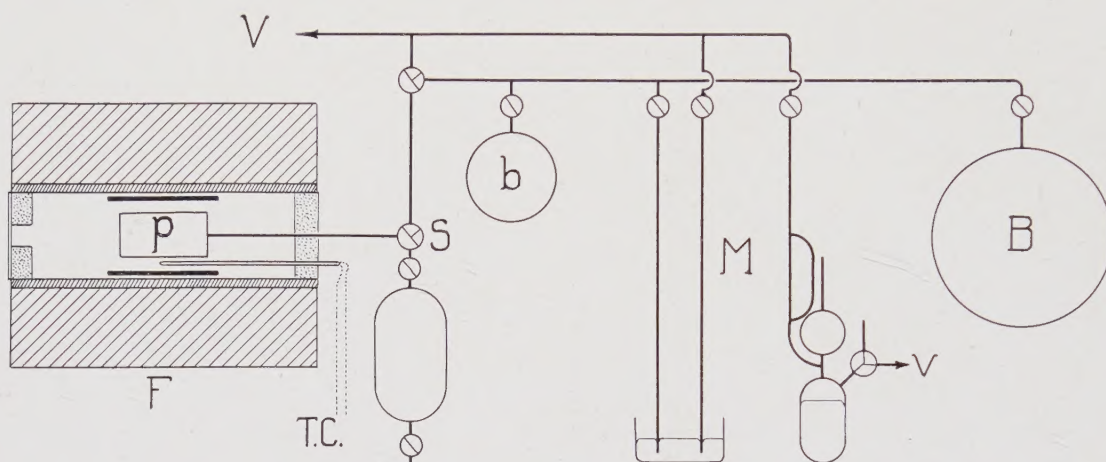


FIG. 1.

PRÉPARATION DU CYANOGENÈ ET DES MÉLANGES COMBUSTIBLES. CONTRÔLE ANALYTIQUE

1. Préparation du cyanogène.

La pyrogénéation vers 600° C et sous vide du cyanure mercurique soigneusement séché fournit le cyanogène pratiquement pur (16) (28) (29).

L'appareillage de préparation est simple : une cornue de silice contenant le cyanure mercurique est placée dans un four à régulation mécanique de température. Un réfrigérant descendant muni d'un piège arrête les vapeurs de mercure et les poussières d'un composé solide de polymérisation du cyanogène, le paracyanogène, qui se produit aux dépens du cyanogène au moment de la pyrogénéation. Un jeu de tubes desséchants à perchlorate de magnésium (déshydrite) et à anhydride phosphorique assure une déshydratation totale du gaz.

Deux ballons de dix litres constituent les réserves de cyanogène. Ces ballons sont reliés, par un jeu de robinets et de conduites de verre, à l'appareil d'étude précédemment décrit.

Un groupe de pompage : pompe à palettes et trompe à diffusion de mercure, permet de faire le vide dans tout ou partie de l'appareil. Enfin un manomètre à contact, placé dans le circuit de préparation, assure la sécurité des manœuvres.

Notons que l'ensemble de l'appareil en verre pyrex est, sauf rodages de jonction des parties mobiles, entièrement soudé. La lubrification des robinets et des rodages est faite obligatoirement par de la graisse au silicone (Dow Corning Corporation) à cause de la réactivité du cyanogène sur les graisses organiques.

2. Purification et séchage du comburant et des gaz inertes d'addition.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé successivement comme comburant l'air (privé de gaz carbonique), l'oxygène et les mélanges oxygène-argon ou oxygène-hélium. Deux circuits de purification et de séchage ont été prévus : l'un pour l'oxygène ou l'air, l'autre pour les gaz non oxygénés. Ces deux circuits sont identiques sauf le dispositif de fixation de l'oxygène du circuit aux gaz non oxygénés. Ils comprennent :

— un compte-bulles à acide sulfurique concentré : destiné surtout à l'observation d'un débit régulier et suffisamment lent ;

— une colonne d'oxyde de cuivre, chauffé à 350° C, destinée à l'oxydation des produits hydrogénés ;

— un jeu de tubes d'absorption de l'anhydride carbonique (chaux sodée) et desséchants : perchlorate de magnésium et anhydride phosphorique.

Le dispositif destiné à fixer l'oxygène, que nous avons signalé pour le circuit aux gaz non oxygénés, consiste en une colonne de cuivre réduit de son oxyde, chauffé à 350° C, placée dans le circuit avant la colonne oxydante.

Le changement de gaz dans un circuit est précédé d'une mise sous vide et purge prolongée du circuit.

Par un jeu de robinets, les deux circuits sont reliés à l'appareil d'étude proprement dit.

3. Préparation des mélanges gazeux combustibles.

Les mélanges gazeux sont préparés en ballons de 10 litres constituant les réserves principales déjà signalées. Opérant à volume constant et à température constante, nous avons utilisé pour nos mesures la loi de Boyle-Mariotte des gaz parfaits. Cette loi est d'une précision suffisante pour les gaz sur lesquels nous l'avons appliquée (point de condensation du cyanogène à la pression atmosphérique : — 21,2°) et dans le domaine des pressions (inférieures à une atmosphère) utilisées.

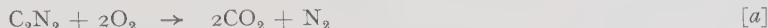
Une période de vingt-quatre heures entre la préparation d'un mélange et son utilisation est suffisante pour le rendre homogène.

Convention d'écriture.

Bien qu'il soit d'usage d'exprimer les concentrations des mélanges gazeux par la concentration d'un des composants (en général, dans les mélanges combustibles : le combustible) dans le mélange total, nous avons aussi utilisé un mode d'expression basé sur le rapport des concentrations du combustible au comburant (ici, l'oxygène) dans le mélange stœchiométrique de la réaction étudiée : c'est la « richesse » du mélange. La concentration ainsi définie n'est évidemment valable que pour le système précis dont on a déterminé le mélange stœchiométrique idéal. Dans le cas du système cyanogène-oxygène qui a été seul étudié, cette représentation de la concentration est applicable. Elle nous a été utile pour comparer, pour « situer », certains mélanges (voir en particulier l'influence des gaz chimiquement inertes sur la réaction cyanogène-oxygène).

Définition.

La réaction cyanogène-oxygène a pour équation stœchiométrique (combustion totale en anhydride carbonique) :



qui, dans le cas de l'air, devient sensiblement :



Un mélange de cyanogène et d'oxygène sera dit stœchiométrique ou de richesse 1, quand il correspondra à un mélange de un volume de cyanogène pour deux volumes d'oxygène ; et de même, un mélange sera dit x stœchiométrique, ou de richesse x (x pouvant être fractionnaire) quand il correspondra à un mélange de x volumes de cyanogène pour deux volumes d'oxygène.

Dans le cas d'un mélange à l'air, il y aura la même correspondance : c'est attribuer à l'azote un rôle chimiquement inerte dans la réaction. C'est en général le cas dans les réactions d'oxydation lente ; nous verrons que c'est effectivement le cas dans la réaction lente cyanogène-oxygène.

Remarque.

Pour des raisons de commodité, nous avons, dans le cas des mélanges cyanogène-air, appliqué exacte-

ment l'équation [b] dans la synthèse de nos mélanges. Cela introduit une légère erreur dans l'écriture stœchiométrique dont il a été tenu compte pour les comparaisons.

4. Contrôle analytique.

Il a porté surtout sur le cyanogène pour le contrôle de sa pureté, de sa concentration dans les mélanges gazeux utilisés et de sa stabilité durant le stockage des mélanges (en particulier vis-à-vis des possibilités de son absorption par la graisse de lubrification des robinets ou de sa polymérisation).

La méthode d'analyse qui a été utilisée est celle de RHODES (30).

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE. LA POLYMÉRISATION DU CYANOGENE

L'étude du comportement d'un mélange combustible à base de cyanogène pose le problème de la polymérisation du cyanogène. En effet, sous l'action de divers facteurs énergétiques, ce gaz est susceptible de se polymériser partiellement en donnant un composé solide, de structure mal déterminée : le paracyanogène.

La réaction cyanogène-paracyanogène est d'ailleurs réversible et l'on a pu établir la courbe de transformation, valable surtout dans le sens paracyanogène-cyanogène (31). Cette courbe n'admet la stabilité du cyanogène gazeux à la pression atmosphérique que vers 600° C. Par contre BRINER et WROCZINSKI (32), opérant dans le sens cyanogène-paracyanogène, ont montré que, même sous de hautes pressions, il faut atteindre 300° C pour déceler un début de polymérisation du cyanogène et qu'à 400° C la polymérisation se limite à 10 % du cyanogène gazeux. Le cyanogène apparaît donc relativement stable. Cependant certains corps paraissent favoriser la réaction de polymérisation, en particulier les oxydes et certains composés hydrogénés. SCHÜTZENBERGER (33) a observé par exemple une stabilité remarquable du cyanogène lorsqu'il est conservé en milieu anhydre, et cela, même soumis à l'action de la lumière solaire, qui est connue comme un des facteurs énergétiques de la polymérisation du cyanogène.

D'autre part, assez récemment, ROBERTSON et PEASE (34), étudiant la réaction thermique cyanogène-hydrogène, ont observé une forte polymérisation du cyanogène. Or, dans les études faites sur la réaction cyanogène-oxygène, nous n'avons jamais noté de remarque de cette nature.

Partant de ces observations, nous avons repris rapidement cette question, avant d'entreprendre l'étude proprement dite de la combustion du cyanogène. Nous avons réalisé deux séries d'expériences :

1) Utilisant du cyanogène pur, en présence d'humidité (quelques millimètres de mercure de pression de vapeur d'eau) nous avons introduit ce mélange sous diverses pressions, dans une chambre à réaction en silice, portée à une température fixe. Opérant à 600° C puis à 400° C, nous avons suivi les variations de la pression, au manomètre à mercure, en fonction du temps.

Nous avons retrouvé dans les cas les plus défavorables c'est-à-dire à basse température (400° C) et pour de hautes pressions d'introduction, les résultats de BRINER et WROCZINSKI : la polymérisation se limite très rapidement (en quelques minutes) à environ 10 % au maximum du cyanogène introduit. Notons que nous observions simultanément l'apparition d'un dépôt très mince et blanchâtre sur les parois de la chambre à réaction.

2) Utilisant du cyanogène pur et sec, nous avons répété les expériences précédentes, et nous n'avons plus observé de polymérisation. Les domaines de températures et de pressions d'expériences se sont situés respectivement entre 400° et 900° C et entre 100 et 700 mm de mercure.

Il ressort de ces essais qu'entre autres facteurs, la présence d'humidité paraît nécessaire à la polymérisation du cyanogène. Aussi, rapprochant ce fait des expériences de ROBERTSON et PEASE sur la polymérisation du cyanogène en présence d'hydrogène, avons-nous toujours utilisé des mélanges gazeux soigneusement desséchés et purifiés de tout composé hydrogéné. Il va de soi, d'autre part, que l'étude des influences de l'hydrogène et de la vapeur d'eau sur la réaction cyanogène-oxygène a été exclue de notre travail.

Dans ces conditions nous n'avons jamais observé de formation de composé polymérisé dans la chambre d'expérience et, d'autre part, la stabilité du cyanogène, tant dans les réserves de gaz pur que dans les mélanges gazeux stockés, s'est toujours trouvée vérifiée.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES FACTEURS CHIMIQUES DE LA RÉACTION

INTRODUCTION

Dans cette première partie, nous étudierons, en fonction des paramètres expérimentaux, la température et la pression, les comportements des réactifs : le cyanogène et l'oxygène, selon leurs concentrations respectives au sein des mélanges suivants :

- 1) Mélanges anhydres de cyanogène et d'air privé d'anhydride carbonique.
- 2) Mélanges anhydres de cyanogène et d'oxygène.

L'étude de ces comportements s'opérera d'abord aux conditions limites d'inflammation spontanée (d'explosion) par l'observation à vue : c'est la détermination expérimentale des limites d'explosion. Puis une étude des enregistrements photographiques des variations de pressions sera opérée au-dessous des limites d'explosion en vue de nous renseigner sur le processus de l'oxydation lente.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DES LIMITES D'EXPLOSION DE MÉLANGES GAZEUX COMBUSTIBLES

Dans toutes nos déterminations expérimentales des limites d'explosion, nous avons opéré à des températures constantes, et défini l'apparition de la flamme (l'explosion) par une valeur de pression : les limites d'explosion sont ainsi déterminées par points.

Le principe de la détermination à vue (observation visuelle de la réaction) d'un point d'une limite d'explosion est maintenant classique : pour un mélange gazeux combustible, homogène, de concentration connue, et pour une température du pyromètre, repérée et maintenue rigoureusement constante, on recherche par tâtonnements successifs deux valeurs de pression du mélange gazeux à l'intérieur du pyromètre aussi rapprochées que possible, telles que l'une corresponde à l'apparition de la flamme (explosion), l'autre à la non-inflammation du mélange.

L'observation de la réaction est accompagnée d'une mesure du temps écoulé entre l'instant de l'introduction du mélange gazeux dans la chambre de réaction et l'instant où se produit, si elle a lieu, l'explosion. Cette mesure du temps se fait à l'aide d'un chronomètre lors des observations à vue. Nous verrons plus loin une détermination plus précise de ce facteur lors des enregistrements photographiques des variations de pression au cours de la réaction.

Les déterminations des limites d'explosion par la méthode statique fournissent donc, pour chaque valeur de concentration des mélanges gazeux étudiés, un ensemble de trois facteurs de variation qui sont : la température, la pression du mélange gazeux placé dans les conditions de réaction et le temps (appelé période d'induction) nécessaire à l'établissement du régime explosif.

C'est l'ensemble de ces paramètres réactionnels qui nous servira à décrire puis à interpréter les phénomènes étudiés.

CHAPITRE PREMIER

DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES DES LIMITES D'EXPLOSION DES MÉLANGES DE CYANOGENÈ ET D'AIR

Étant démontré, par les travaux antérieurs sur la combustion du cyanogène, que la réaction cyanogène-oxygène comprend deux réactions distinctes mais toutes deux de combustion, à savoir : l'oxydation du cyanogène en oxyde de carbone et l'oxydation de l'oxyde de carbone en anhydride carbonique, il paraît probable que les concentrations des réactifs en présence doivent avoir une importance notable sur le cours de la réaction.

Afin de préciser cette idée, nous avons effectué une étude (35) portant sur le domaine d'inflammation spontanée du cyanogène dans l'air pour les pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique.

Dans la description de notre appareil, nous avons précisé que la chambre à réaction était un cylindre en silice fondue transparente. Ce matériau a été choisi par suite des hautes températures nécessaires à l'initiation de la réaction cyanogène-oxygène.

Nous verrons d'autre part que les dimensions de la chambre à réaction ont une grande influence sur les limites d'explosion d'un même mélange combustible. Il y a donc lieu, avant de déterminer une limite d'explosion, de préciser les dimensions géométriques de la chambre à réaction. Dans toute l'étude, sauf dans la dernière partie qui a trait justement à l'influence des dimensions du pyromètre, nous avons utilisé la même chambre à réaction dont les dimensions sont les suivantes :

diamètre : 30 mm, longueur : 125 mm

Au point de vue températures, nous nous sommes fixé comme température maximum d'étude 950° C. L'emploi prolongé de la silice fondue ne permet pas des températures très supérieures, la dévitrification de la silice vitreuse devenant sensible au-dessus de 1 000° C.

I. DESCRIPTION DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS

De l'ensemble des courbes limites d'explosion obtenues et compte tenu des observations effectuées au cours de leurs déterminations, on peut distinguer quatre groupes de courbes qui se définissent ainsi :

Premier groupe.

Ces courbes limites sont très bien définies, séparant deux domaines de flammes : flammes blanches pour les pressions supérieures et flammes bleues pour les pressions inférieures ; ces flammes sont par ailleurs de types très différents. Les courbes limites se situent vers des pressions décroissantes lorsque la concentration du mélange en cyanogène croît.

Ce type de limite d'explosion n'existe que pour les mélanges relativement riches en oxygène. Les concentrations limites vont de 0 à environ 13,5 % de cyanogène (cette dernière limite est d'ailleurs assez difficile à préciser : nous pouvons cependant affirmer que le phénomène à flammes bleues cesse brusquement et totalement pour une certaine concentration comprise entre 13,4 et 13,5 % de cyanogène).

A ce groupe appartiennent, et ont été l'objet d'une étude systématique, le mélange 0,75 S (6,98 % de cyanogène), le mélange stœchiométrique (9,09 % de cyanogène) et le mélange 1,5 S (13,05 % de cyanogène).

Nous avons représenté sur la figure 2, comme courbe type de ce groupe, la courbe limite d'explosion du mélange stœchiométrique (9,09 % de cyanogène). Comme pour tous les diagrammes de limites

d'explosion, nous avons porté en abscisse les températures en degrés centigrades et en ordonnée les pressions critiques d'explosion en millimètres de mercure. Sur la courbe sont reportées les périodes d'induction, en secondes, correspondant aux points expérimentaux.

Afin de matérialiser le second domaine (domaine à flammes bleues), nous avons reporté un facteur caractéristique des flammes qui y sont observées : la période d'induction, toujours importante, alors que les flammes blanches du domaine supérieur ne présentent, très rapidement, plus de période d'induction mesurable.

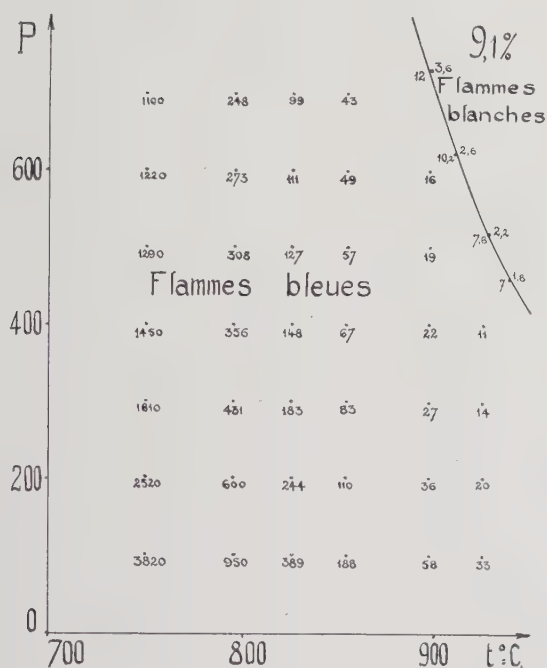


FIG. 2.

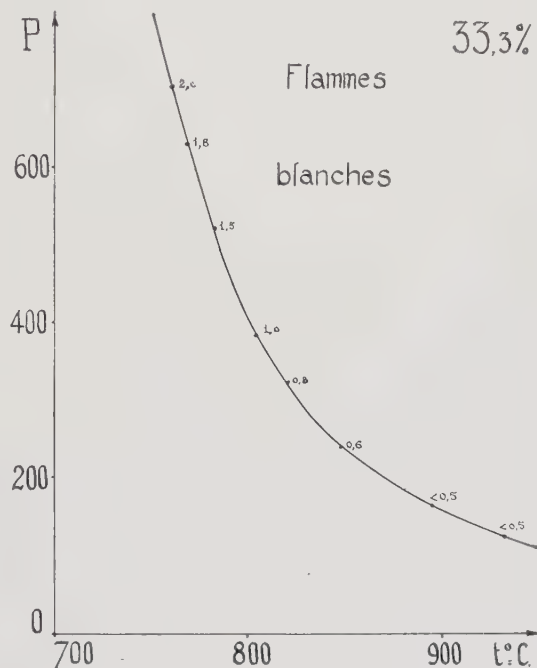


FIG. 3.

Deuxième groupe.

Ces courbes, bien définies, limitent un domaine de flammes blanches. Les pressions inférieures correspondent à un domaine sans flamme.

On observe ce type de limites pour les mélanges de concentrations comprises entre 13,5 et 43 % de cyanogène.

Ces courbes se situent toutes sous les courbes du groupe précédent et subissent la même variation de situation en fonction de la concentration en cyanogène des mélanges.

Appartenant à ce groupe, ont été étudiés les mélanges 2 S (16,66 % de cyanogène), 3 S (23,3 % de cyanogène), 5 S (33,3 % de cyanogène) et 7 S (41,2 % de cyanogène).

Nous avons représenté sur la figure 3 la courbe limite d'explosion du mélange 5 S, caractéristique de ce groupe. Nous avons reporté sur la courbe les périodes d'induction correspondant aux points expérimentaux. Nous remarquons l'affaiblissement des périodes d'induction par rapport au mélange stœchiométrique. Comme pour le groupe précédent, les périodes d'induction deviennent très rapidement inobservables à l'intérieur du domaine de flammes.

Troisième groupe.

Ces courbes, bien définies, limitent un domaine de flammes violettes ; le domaine inférieur est défini par l'absence de toute flamme comme pour le groupe précédent.

Appartiennent à ce groupe et ont été étudiés les mélanges de concentration : 8 S (44,4 % de cyanogène), 10 S (50 % de cyanogène), 12 S (54,5 % de cyanogène) et 14 S (58,4 % de cyanogène).

Ce groupe comprend donc les concentrations comprises entre 43 % et 60 % de cyanogène. Ces courbes se situent toutes sous le groupe précédent et subissent encore la même variation de situation en fonction des concentrations en cyanogène.

Nous avons représenté sur la figure 4 la courbe 10 S (50 % de cyanogène). Pour cette courbe il n'est plus possible de mesurer les périodes d'induction à l'aide du chronomètre : les flammes se produisent pratiquement à l'introduction du mélange dans la chambre à réaction.

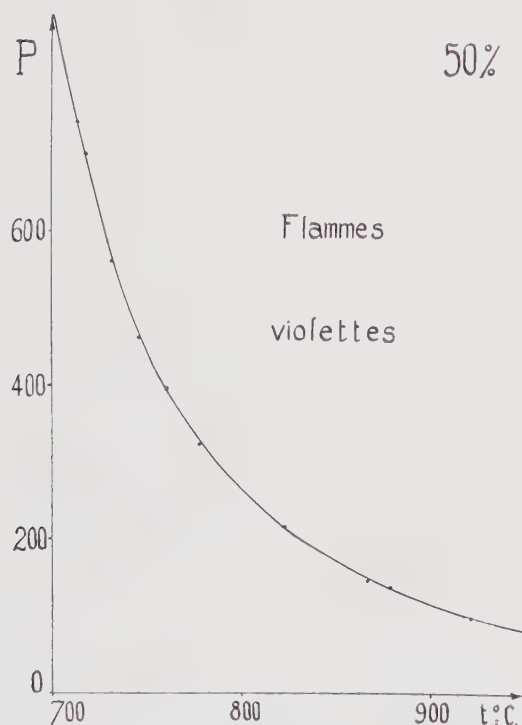


FIG. 4.

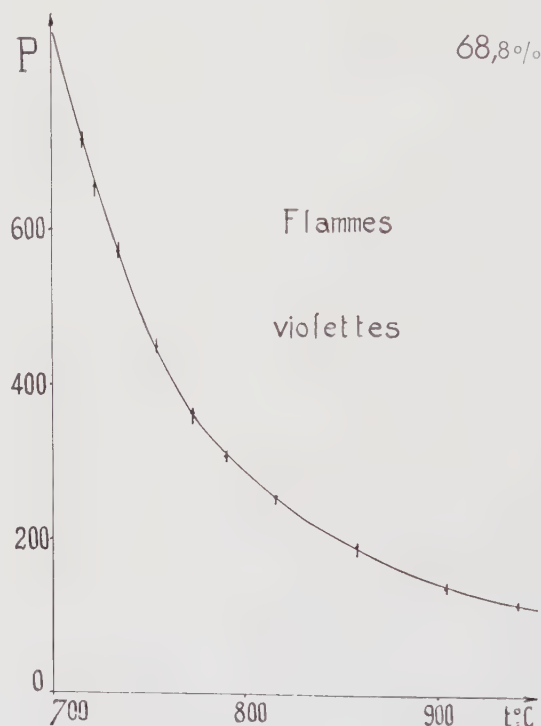


FIG. 5.

Quatrième groupe.

Ces courbes, mal définies, limitent un domaine de flammes violettes mal formées, prenant l'aspect de faibles lueurs vers les plus hautes concentrations en cyanogène.

Ce groupe correspond aux mélanges de concentrations supérieures à 60 % de cyanogène. Les courbes limites de ce groupe se situent toutes au-dessus de la courbe limite 14 S (58,4 % de cyanogène) du groupe précédent et s'élèvent dans l'échelle des pressions lorsque la concentration du cyanogène des mélanges s'accroît.

Nous avons pu étudier, appartenant à ce groupe, les mélanges suivants : 16 S (61,6 % de cyanogène), 18 S (64,4 % de cyanogène), 20 S (66,7 % de cyanogène), 22 S (68,8 % de cyanogène), 24 S (70,7 % de cyanogène), 26 S (72,3 % de cyanogène) et 28 S (73,7 % de cyanogène).

Nous avons représenté sur la figure 5 la courbe limite d'explosion du mélange 22 S (68,8 % de cyanogène). Comme pour le groupe précédent, les périodes d'induction des explosions ne sont pas mesurables.

La présentation que nous venons de fournir de nos résultats expérimentaux correspond aux données immédiates de l'expérience. Elle est utile pour illustrer les différents phénomènes observés au cours d'une telle étude. Cependant si l'on met à part le phénomène des flammes bleues observées dans le premier groupe (phénomène dont nous montrerons l'importance secondaire dans la réaction cyanogène-oxygène), nous pouvons distinguer, par les caractères expérimentaux de l'explosion, trois familles de courbes limites :

Première famille.

C'est la famille des courbes limites d'explosion des mélanges de concentrations comprises entre 0 et 43 % de cyanogène (0,75 S à 7 S). (Explosions à flammes blanches.) Pour tous les mélanges de cette famille on note :

1) une très bonne détermination expérimentale de la pression limite d'explosion : la précision étant de l'ordre du millimètre de mercure ;

2) une reproductibilité constante : une courbe limite d'explosion ayant été déterminée, sa vérification, même à long terme, se réalise avec une erreur dépassant rarement deux millimètres de mercure de pression ;

3) une explosion à flamme blanche, d'intensité variable selon la concentration du mélange étudié, présentant une intensité maximum (blanc éblouissant) pour les concentrations voisines de 23 % de cyanogène (3 S). Pour ces concentrations, nous noterons en outre l'apparition simultanée de brouillard de carbone. Nous reviendrons ultérieurement sur ce phénomène ;

4) des périodes d'induction relativement courtes (au maximum de trois secondes) allant en diminuant à température constante lorsque la concentration du cyanogène croît, ou à concentration constante lorsque la température ou la pression croît.

Cette famille de courbes semble tendre vers une limite pour une concentration peu différente de 43 % de cyanogène. Nous avons représenté sur la figure 6 l'ensemble des courbes de cette famille qui ont été déterminées.

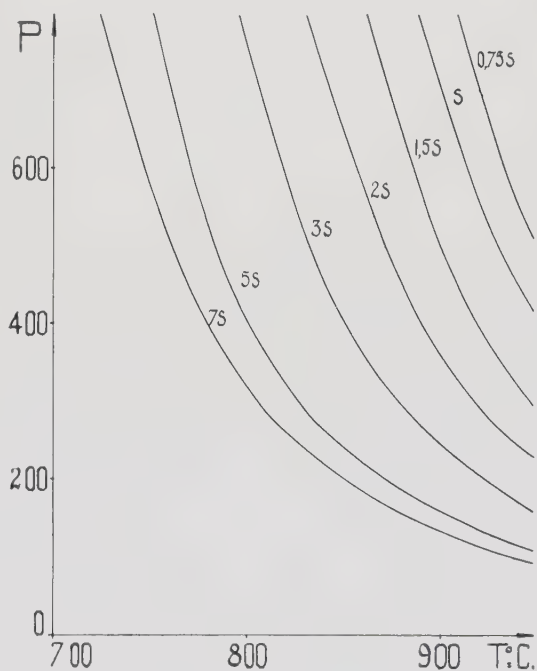


FIG. 6.

Deuxième famille.

C'est la famille des courbes limites d'explosion des mélanges de concentrations comprises entre 43 et 60 % de cyanogène (8 S à 14 S). (Explosions à flammes violettes normales.) Cette nouvelle famille de courbes, qui apparaît vers la concentration 43 % de cyanogène, est constituée par le deuxième groupe de mélanges précédemment décrit. Elle se définit comme suit :

- 1) une très bonne détermination, analogue à celle de la famille de courbes précédentes ;
- 2) une bonne reproductibilité ;
- 3) une flamme violette, d'intensité variable, allant en s'affaiblissant vers les hautes concentrations ;
- 4) des périodes d'induction très faibles, en continuité semble-t-il avec celles obtenues avec la première famille de courbes.

Cette famille de courbes tend à nouveau vers une limite pour une concentration peu différente de 60 % de cyanogène (14 S). Cette nouvelle limite constitue, pour chaque température, la limite inférieure d'explosion du cyanogène dans l'air. Sur la figure 7 sont représentées les courbes de cette famille ainsi que les courbes, en pointillés, de la famille précédente.

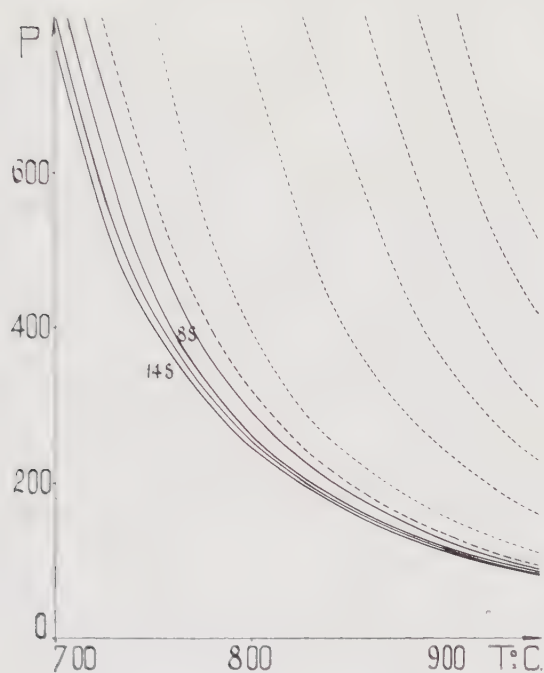


FIG. 7.

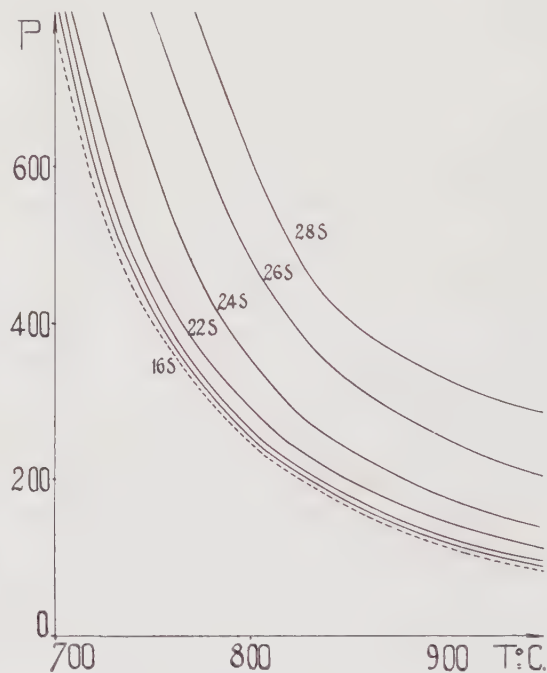


FIG. 8.

Troisième famille.

C'est la famille des courbes limites d'explosion des mélanges de concentrations supérieures à 60 % de cyanogène (au-dessus de 14 S). (Explosions à flammes violettes mal formées.) Cette nouvelle famille de courbes fait suite à la famille de courbes précédentes, mais toutes les courbes de cette dernière famille se situent au-dessus de la courbe 14 S.

Nous avons éprouvé de grandes difficultés pour la détermination de ces courbes par suite d'un affaiblissement très important des flammes d'explosion lorsque la concentration croît. Si nous pouvons encore obtenir une limite précise pour la courbe 16 S (61,6 % de cyanogène), les courbes suivantes présentent une indétermination relativement grande en particulier vers les hautes concentrations (24 S, 26 S, 28 S).

Nous caractériserons cette famille de courbes de la façon suivante :

- 1) détermination approchée, dont l'approximation peut atteindre ± 10 mm de mercure pour les concentrations supérieures ;
- 2) dégénérescence progressive de la flamme violette emplissant tout le pyromètre (16 S) en une

flamme mal formée, petite, se réduisant pour les hautes concentrations en une lueur de moins en moins distincte ;

3) périodes d'induction très faibles non mesurables. Nous avons dû, pour ces raisons, borner notre étude à la courbe 28 S (73,7 % de cyanogène). Nous avons reporté, sur la figure 8, les courbes de cette famille que nous avons pu déterminer. La courbe correspondant au mélange 14 S (58,4 % de cyanogène) est reportée en pointillés sur cette figure.

II. ÉTABLISSEMENT DES COURBES LIMITES DES DOMAINES D'AUTO-INFLAMMATION DU CYANOGENÈ DANS L'AIR

En conclusion de cette étude expérimentale, nous pouvons établir, à l'aide des courbes limites d'explosion, courbes isoconcentrations, les courbes d'auto-inflammation des mélanges de cyanogène et d'air, courbes isothermes. En portant en abscisse les concentrations en cyanogène des mélanges cyanogène-air et en ordonnée les pressions limites d'explosion en millimètres de mercure, on obtient, correspondant aux différentes températures, un réseau continu de courbes dont nous avons représenté, sur la figure 9 (page suivante), celles relatives aux températures 750, 800, 850, 900 et 950° C.

Nous retrouvons sur ce graphique les familles de courbes que nous avons précédemment distinguées :

1) Jusqu'à 43 % de cyanogène (7 S), les courbes limitent le domaine des flammes blanches. Nous avons indiqué par des pointillés la limite probable du phénomène des deux domaines de flammes.

2) De 43 à 60 % de cyanogène, les courbes limitent le domaine des flammes violettes. Notons le changement rapide de pente des courbes limites d'auto-inflammation, qui accompagne la modification de la flamme, pour les températures inférieures à 850° C.

3) De 60 à 75 % de cyanogène (14 S à 30 S), les courbes, après une partie lentement croissante, s'incurvent en limitant le domaine d'auto-inflammation vers les hautes concentrations en cyanogène.

Ce domaine d'auto-inflammation des mélanges cyanogène-air attire les remarques suivantes :

La réaction cyanogène-air présente une initiation difficile : à 750° C, par exemple, la pression minimum d'auto-inflammation est déjà de 400 mm de mercure.

La limite d'auto-inflammation du mélange stoechiométrique apparaît anormalement élevée.

La variation d'extension du domaine d'auto-inflammation, en fonction de la température, souligne l'insuffisance des déterminations des températures d'inflammation comme caractéristiques des mélanges combustibles.

CHAPITRE II

LES FLAMMES A LONGS RETARDS DES MÉLANGES EXPLOSIFS CYANOGENÈ-AIR

Nous avons signalé dans le chapitre précédent un phénomène particulier qui ne s'observe que pour les mélanges de cyanogène et d'air suffisamment riches en oxygène. Pour ces mélanges, la limite d'explosion (à flammes blanches) marque la limite, disons « supérieure », d'un second domaine de flammes, de caractères très différents du précédent. Les flammes sont ici bleues ou blanc bleuâtre, calmes, et présentent, à l'opposé des flammes blanches du domaine supérieur, des retards notables, très variables selon les conditions de température et de pression pour un même mélange. Ce dernier caractère qui les différencie le plus des flammes dites « normales », leur a fait donner le nom de « flammes à longs retards ».

Ce type de flammes a été souvent observé dans l'oxydation de diverses substances organiques et, notamment dans l'oxydation des hydrocarbures paraffiniques (37) (38) (39). NEUMANN et EGOROW (39)

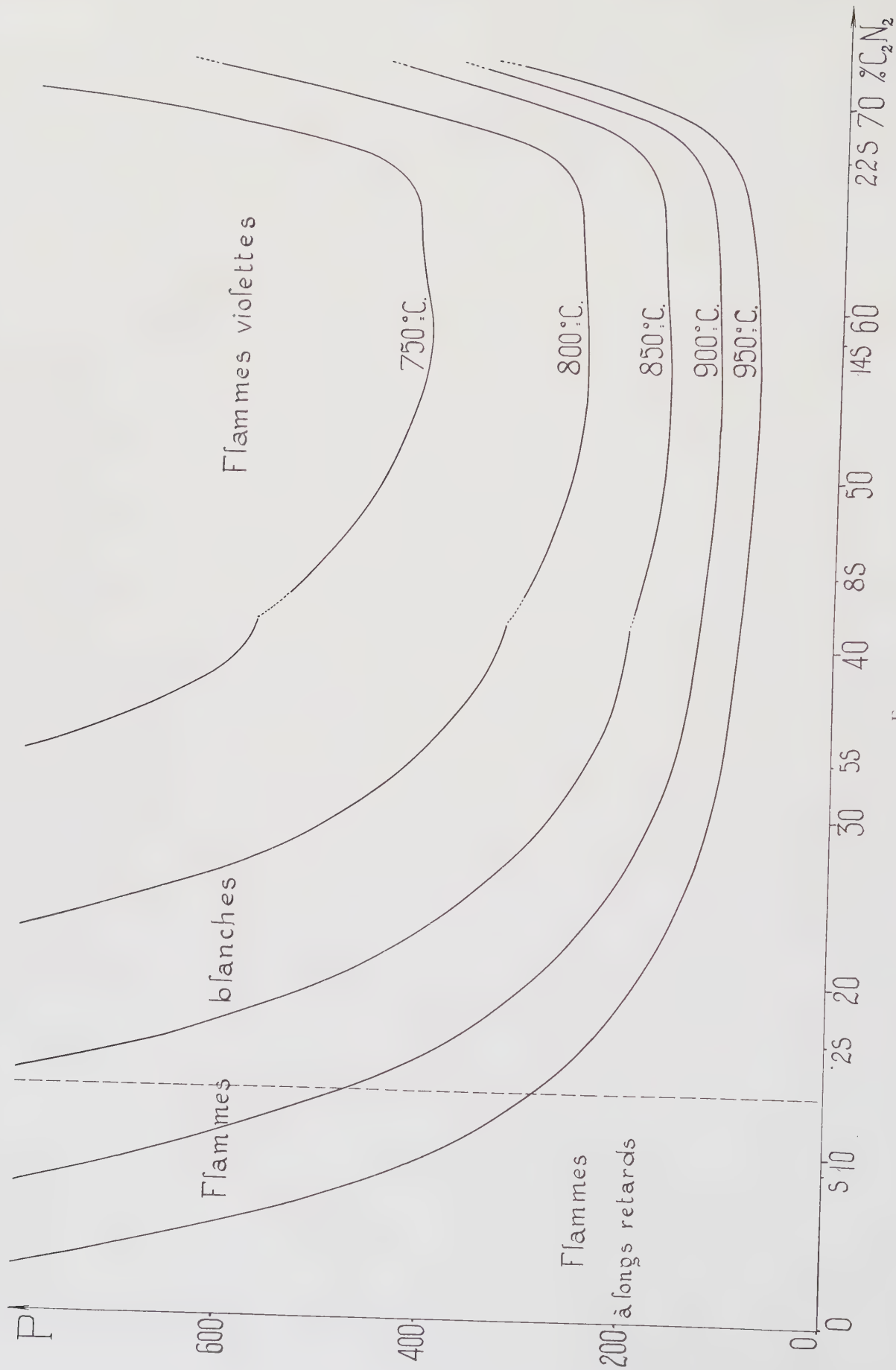


Fig. 9.

sur le méthane, ANDREJEW et NEUMANN (41) sur l'éthane ont même fourni des relations entre les divers paramètres de la réaction, sans toutefois expliquer le processus chimique du phénomène. DUGLEUX (26) opérant sur l'acétal diéthylique, a précisé le caractère secondaire de la réaction conduisant à la flamme à long retard par rapport au processus réactionnel propre de l'oxydation de l'acétal.

Dans certains cas, on a pu définir un domaine (pression, température) dans lequel le phénomène se présente. Ce domaine s'apparente beaucoup à celui observé pour la combustion vive de l'oxyde de carbone. L'observation de la flamme et des variations de pression qui l'accompagnent ont confirmé cette analogie (26). Dans le cas du cyanogène, la présence de l'oxyde de carbone dans les produits de combustion était prévisible. HADOW et HINSHELWOOD (12) en ont produit la vérification au cours d'une étude par analyse des produits de la réaction.

Mais si la combustion de l'oxyde de carbone dans les flammes à longs retards des composés carbonés est un fait généralement admis actuellement, la cause des retards particuliers de sa combustion vive, parfois dans des conditions énergétiques telles que la combustion devrait être immédiate, dès l'apparition de l'oxyde de carbone, constitue un phénomène encore mal expliqué. Deux hypothèses ont été avancées, l'une faisant intervenir l'hétérogénéité de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone (les parois de la chambre à réaction faisant office de catalyseur) et l'empoisonnement des parois par l'oxyde de carbone lui-même (rôle auto-inhibiteur indirect de l'oxyde de carbone) (42), l'autre donnant au combustible initial (hydrocarbure par exemple), soit seul, soit joint à un phénomène d'adsorption aux parois, le rôle d'inhibiteur de la réaction secondaire conduisant à la flamme à long retard (12).

L'étude du phénomène des flammes à longs retards, dans le cas du cyanogène, nous a paru présenter un certain intérêt (36). Nous avons en effet un combustible relativement simple et ne comportant pas d'hydrogène dans sa molécule. Or, on sait l'importance de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau comme promoteur de la réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone. D'autre part il est probable que les produits de la réaction se trouveront en nombre relativement réduit. Enfin, les travaux de HADOW et HINSHELWOOD sur l'oxydation lente du cyanogène, basés sur la méthode par analyse chimique, nous permettaient d'espérer un complément d'informations que notre méthode seule ne pouvait fournir.

Nous étudierons successivement : les domaines de flammes à longs retards, les divers paramètres de la réaction et les expressions de la cinétique classique qui sont susceptibles de les relier.

I. DÉLIMITATION DES DOMAINES DES FLAMMES A LONGS RETARDS

Soit un mélange gazeux de cyanogène et d'air qui présente le phénomène des flammes à longs retards. A une température donnée et constante, il subit l'inflammation normale pour une valeur de pression supérieure ou égale à la limite de pression d'inflammation normale précédemment définie. Cette inflammation se produit avec un retard généralement très faible. Pour une valeur de pression immédiatement inférieure à cette pression limite d'explosion, le retard à l'explosion marque une brusque augmentation et la flamme qui se produit alors est calme et de couleur bleuâtre. La transition entre les deux types de flammes, extrêmement nette dans le cas du cyanogène, l'est parfois beaucoup moins (dans le cas du méthane par exemple), ce qui a pu causer pendant un certain temps, pour ce combustible notamment, la confusion grave des deux domaines d'explosion.

Si l'on reproduit l'expérience pour des pressions d'introduction décroissantes, le retard croît continûment et de plus en plus rapidement. Si l'on reproduit la suite d'expériences pour des températures différentes, les retards suivent la même variation en fonction de la pression mais, à pressions égales, les retards sont plus courts lorsque la température est plus élevée et sont plus importants lorsque la température d'expérience est plus basse.

On pourrait espérer, dans ces conditions, que, pour certaines valeurs de pression et de température, on puisse obtenir des retards de valeurs telles que, pratiquement, la réaction ne conduise plus à l'apparition de la flamme ; en d'autres termes obtenir, dans le diagramme pression-température, la courbe limite (pour un mélange donné) des flammes à longs retards comme on a obtenu les limites des flammes normales.

En pratique, si pour certains hydrocarbures on a pu déterminer, avec une certaine précision, les domaines des flammes à longs retards, il s'est révélé plus souvent impossible d'en définir les limites. C'est le cas des flammes à longs retards du cyanogène.

Ainsi, pour un mélange cyanogène-air présentant le phénomène des flammes à longs retards, on a pratiquement l'espace pression-température partagé en deux domaines par la limite des flammes normales : pour les pressions et les températures supérieures, le domaine des flammes normales, pour les pressions et températures inférieures, le domaine des flammes à longs retards.

Quelle est la cause de cette indétermination ? Il est bien évident que si l'on admet l'oxyde de carbone comme combustible principal des flammes à longs retards, on doit retrouver approximativement comme domaine d'apparition de ces flammes le domaine d'inflammation de l'oxyde de carbone ; ceci a été vérifié pour un certain nombre d'hydrocarbures. Ce domaine, sujet de nombreuses études, se situe à des températures nettement inférieures (la péninsule de l'oxyde de carbone se situe entre 600 et 650° C) aux températures d'inflammation du cyanogène dans l'air. Mais l'étude des flammes à longs retards du cyanogène à des températures inférieures aux températures d'oxydation vive du cyanogène se heurte bientôt à l'impossibilité pratique de suivre le phénomène : les retards à l'inflammation croissent très rapidement au point de ne plus pouvoir être pratiquement mesurés (on a observé par exemple, pour le mélange stœchiométrique cyanogène-air, à 600 mm et à 700° C, un retard atteignant déjà 1 h 40 pour une flamme long retard ne présentant encore aucun caractère d'affaiblissement).

L'observation de ce fait conduit à la remarque suivante : si l'on compare les domaines de flammes à longs retards, limités ou non, pour différents systèmes combustibles, on remarque que les retards observés dans l'essai ou la détermination des limites sont très variables avec le combustible étudié et apparaissent d'autant plus importants que les limites d'explosion du combustible sont situées vers les plus hautes températures ; autrement dit, que le combustible étudié est plus difficilement oxydable. Il apparaît ainsi que le phénomène des flammes à longs retards ne serait peut-être pas sans relation avec le processus réactionnel de combustion lente du combustible étudié.

II. ÉTUDE DES PARAMÈTRES DE LA RÉACTION

Dans notre méthode de travail, et pour une chambre à réaction donnée, une flamme à long retard est caractérisée par quatre paramètres :

- 1) la concentration du mélange qui lui a donné naissance ;
- 2) la température à laquelle le processus réactionnel, conduisant à la flamme, s'est produit ;
- 3) la pression d'introduction du mélange réactionnel dans la chambre à réaction ;
- 4) le temps (retard) qui s'est écoulé entre l'instant de l'introduction du mélange dans la chambre à réaction et celui de l'apparition de la flamme.

En pratique, nous avons étudié, pour un mélange de cyanogène et d'air de concentration connue, les variations des retards, à températures constantes, en fonction de la pression d'introduction du mélange gazeux dans la chambre à réaction.

Nous avons opéré sur les mélanges gazeux suivants : 0,5 stœchiométrique (4,76 % de cyanogène), 0,75 S (6,98 % de cyanogène), stœchiométrique (9,09 % de cyanogène) et 1,5 S (13,05 % de cyanogène). Notons que la limite d'explosion des flammes normales, pour le mélange 0,5 S, n'a pu être déterminée : elle se situe en dehors des possibilités de l'appareil.

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA COMBUSTION DU CYANOGENE

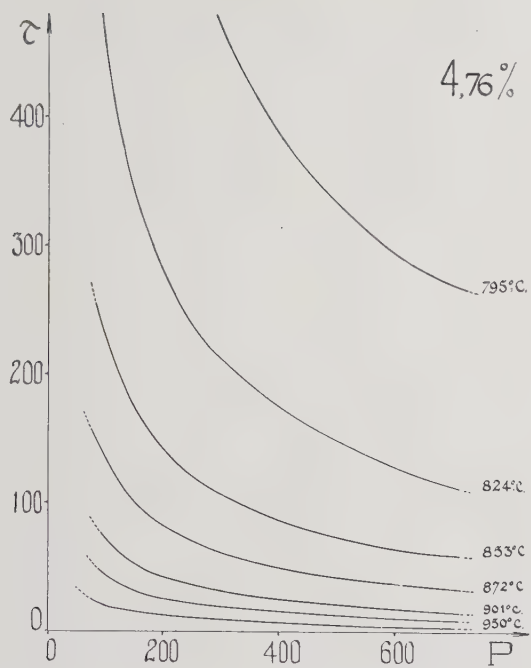


FIG. 10.

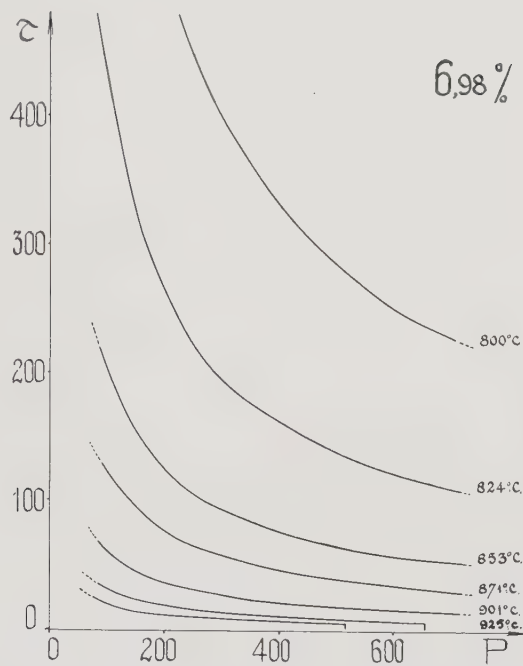


FIG. 11.

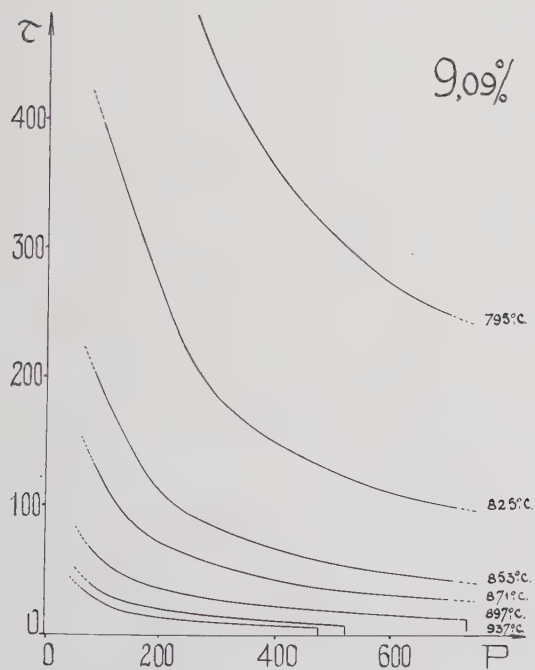


FIG. 12.

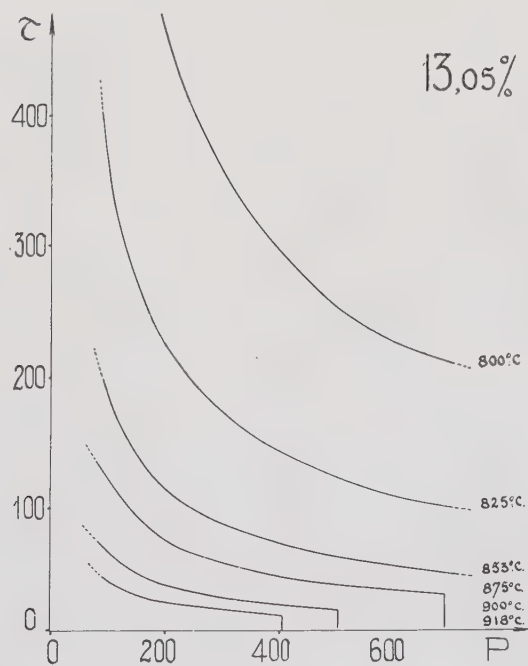


FIG. 13.

Les courbes (isothermes) de variation des retards en fonction des pressions d'introduction sont représentées, pour chacun des mélanges étudiés, sur les figures 10, 11, 12, 13. Nous avons porté en abscisse les pressions d'introduction en millimètres de mercure, en ordonnée les retards en secondes.

Les courbes présentent une variation continue sauf à la limite du domaine des flammes normales où, pour une variation de l'ordre du millimètre de mercure de la pression, le retard subit, comme nous l'avons déjà noté, une variation brusque représentée sur les figures, exception faite pour le mélange 0,5 stoechiométrique.

Reproductibilité.

Ce caractère présente une importance particulière dans le cas des flammes à longs retards par suite des hypothèses faites sur le processus réactionnel responsable du phénomène.

La reproductibilité de nos déterminations s'est révélée excellente ($\pm 0,5$ seconde : ordre de grandeur du temps nécessaire à l'introduction des mélanges dans la chambre à réaction), indépendante de la façon d'opérer, sous réserve de la précision ou de la constance des paramètres expérimentaux.

Les hypothèses avancées pour expliquer le phénomène des flammes à longs retards donnent généralement une certaine importance à l'état de la paroi de la chambre à réaction par suite des phénomènes d'adsorption de certains réactifs ou produits de combustion. Il s'ensuit que la qualité du vide réalisé entre les essais, la fréquence de la succession des essais, l'ordre selon lequel les expériences sont réalisées devraient être des facteurs de dispersion des déterminations expérimentales. De fait, ces conséquences ont été observées par certains auteurs opérant sur des hydrocarbures.

En général, nos déterminations ont été effectuées, par raison de commodité, à pressions décroissantes. Le vide de la chambre à réaction était établi entre chaque détermination de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} millimètre de mercure, ce qui était réalisé en un temps inférieur à cinq minutes. Un temps de cinq minutes entre les essais fut généralement choisi. Cependant nous avons pu réaliser les essais suivants sans modifier la reproductibilité de nos déterminations :

1) Inversion du sens des déterminations : c'est-à-dire, après une succession d'expériences à pressions décroissantes, étude à pressions croissantes ou répétition de la série d'expériences en repartant de la pression supérieure.

2) Modification de la fréquence des essais par augmentation des temps de pompage au cours d'une série d'expériences à températures constantes. Ce temps de pompage ayant atteint plus de deux heures pour certains essais.

3) « Lavage », au cours d'une série d'expériences, de la chambre à réaction, à l'oxygène pur : c'est-à-dire introduction, après évacuation des gaz brûlés de la chambre à réaction, d'oxygène pur à la température de l'expérience. Après évacuation de l'oxygène, reprise des expériences.

Cette constance de la reproductibilité des phénomènes des flammes à longs retards dans le cas du cyanogène peut être expliquée par les faits suivants :

Les hautes températures (supérieures à 700°C) auxquelles est étudié le phénomène facilitent le dégazage sous vide des parois de la chambre à réaction.

La nature et le petit nombre des individus chimiques en présence, en fait réduit à l'oxyde de carbone et à l'anhydride carbonique (12), en plus des réactifs initiaux, « simplifient », par comparaison aux hydrocarbures, le processus d'adsorption et de désorption.

L'absence de composés hydrogénés et d'hydrogène dans le milieu réactionnel élimine des facteurs de « promotion » de la réaction conduisant à la flamme à long retard, cause de perturbation du phénomène d'« inhibition » de la réaction.

III. APPLICATION DES RELATIONS DE LA CINÉTIQUE CHIMIQUE DES RÉACTIONS EN CHAINES AU PHÉNOMÈNE DES FLAMMES A LONGS RETARDS

L'ordre de grandeur des retards des flammes à longs retards nous a conduit à l'application des relations de la cinétique chimique des réactions en chaînes. Compte tenu des quantités de réactifs en présence, seul un processus de réactions en chaînes est « susceptible » de rendre compte des valeurs des retards observés.

Dans le cas le plus général de rupture des centres actifs dans le volume et sur les parois du récipient de réaction (37), la vitesse d'une réaction est sensiblement liée au temps par l'équation :

$$W = A (e^{\frac{\tau}{\tau_0}} - 1)$$

dans laquelle :

W est la vitesse de la réaction,

τ la période d'induction de la réaction (le retard à l'explosion),

φ la fonction des probabilités de ramification et d'interruption des chaînes réactionnelles,

A une constante dépendant du processus réactionnel.

Pour les valeurs élevées de τ , cette expression prend la forme :

$$W = A e^{\frac{\tau}{\tau_0}}$$

On admet que l'explosion se déclenche lorsque la vitesse W atteint une valeur critique : $W_c = \text{Cte}$ d'où $\varphi\tau = \text{Cte}$. φ est reliée aux conditions expérimentales par la relation (simplifiée) :

$$\varphi = K P^n e^{-E/RT}$$

dans laquelle :

P est la pression du mélange réactionnel,

n une constante caractéristique du processus réactionnel : l'ordre global de la réaction,

E une constante caractéristique du processus réactionnel : c'est l'énergie d'activation globale de la réaction,

T la température (absolue) du mélange réactionnel,

R la constante des gaz,

K une constante dépendant du mélange étudié et du récipient de réaction.

La relation $\varphi\tau = \text{Cte}$ s'écrit donc :

$$K \tau P^n e^{-E/RT} = \text{Cte}$$

Relation que nous avons appliquée aux paramètres expérimentaux de notre étude sur le phénomène des flammes à longs retards des mélanges de cyanogène et d'air.

La vérification de cette dernière relation, dans le cas des flammes à longs retards, revient à montrer la constance des termes n et E de cette relation. On détermine les valeurs de n et E par les relations :

$\log \tau = -n \log P + \text{Cte}$ à température et concentration constantes, et

$\log \tau = \frac{E \log e}{R} \cdot \frac{1}{T}$ à pression et concentration constantes.

Les courbes représentatives de ces relations sont des droites si n et E sont constants.

Ces courbes ont été tracées pour chacune des concentrations des mélanges étudiés en correspondance aux courbes isothermes de variation des retards. Elles sont représentées sur les figures 10 bis, 11 bis, 12 bis et 13 bis. Portant en ordonnée les logarithmes décimaux des retards en secondes, nous avons porté en abscisse, pour les courbes en log P, les logarithmes décimaux des pressions exprimées

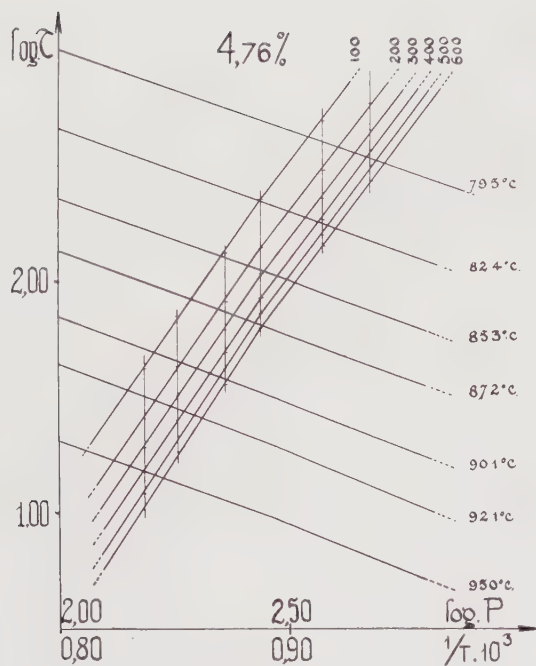


FIG. 10 bis.

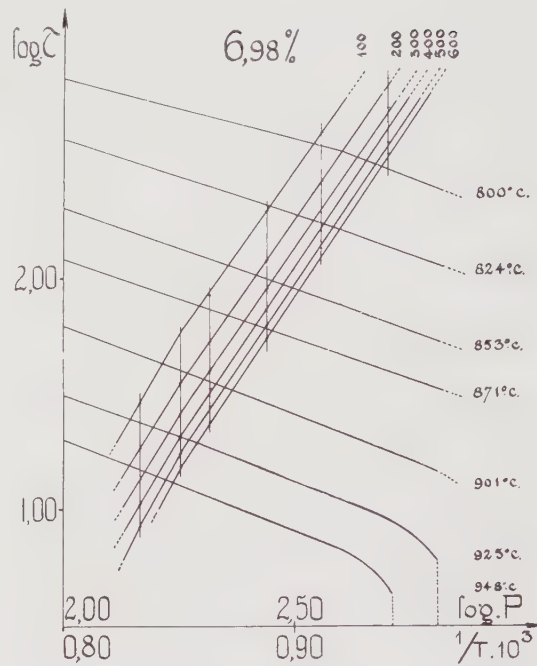


FIG. 11 bis.

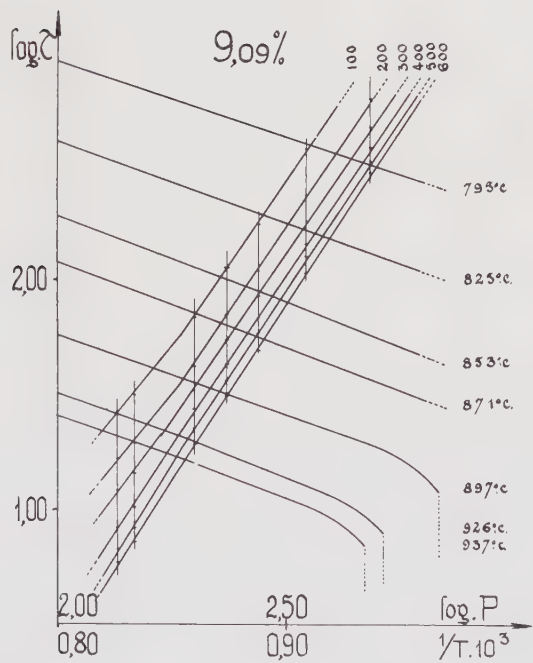


FIG. 12 bis.

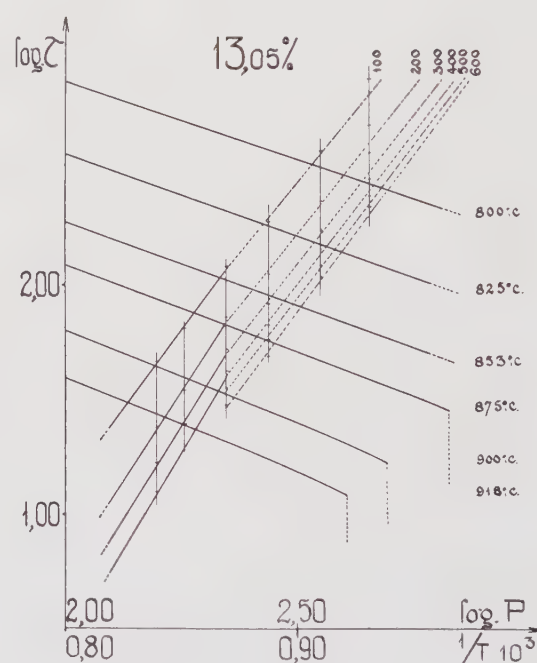


FIG. 13 bis.

en millimètres de mercure, pour les courbes en $1/T$, les valeurs de $1/T \cdot 10^3$. Les courbes en $1/T$ (à pressions constantes) sont relatives aux pressions suivantes : 100, 200, 300, 400, 500 et 600 mm de mercure.

Remarques.

On note un très bon alignement des points expérimentaux pour les courbes représentatives de la relation $\log \tau = -n \log P$, sauf au voisinage de la limite de la flamme normale où les courbes s'incurvent.

Pour les courbes représentatives de la relation $\log \tau = \frac{A}{T}$, l'alignement est un peu moins bon. Cependant si l'on admet une limite d'erreur de $\pm 2^\circ \text{C}$ au maximum, sur la valeur mesurée de la température, les points expérimentaux se placent alors sur des droites très sensiblement parallèles. (Notons que l'erreur relative admise sur la température, de l'ordre de $2/1\,000$, est encore très satisfaisante.)

Pour le mélange 1,5 S (13,05 % de cyanogène), l'alignement des points est généralement moins bon, surtout pour les courbes en $1/T$. Ceci peut provenir du fait que la concentration de ce mélange est voisine de la concentration limite des mélanges présentant les flammes à longs retards (13,5 % de cyanogène).

Détermination de n et E .

Le tableau suivant donne les valeurs moyennes, obtenues graphiquement sur les courbes définies précédemment, pour n et $\frac{E \log e}{R}$ en tenant compte des remarques faites ci-dessus.

Concentrations ...	0,5 S (4,75 % C_2N_2)	0,75 S (6,98 % C_2N_2)	1 S (9,09 % C_2N_2)	1,5 S (13,05 % C_2N_2)
n	0,705	0,702	0,708	$\approx 0,725$
$\frac{E \log e}{R}$	14 400	14 500	14 600	$\approx 12\,700$

Mise à part la valeur de 12 700 obtenue pour l'expression $\frac{E \log e}{R}$ dans le cas du mélange cyanogène-air 1,5 S (valeur d'ailleurs obtenue très approximativement, vu le mauvais alignement des points expérimentaux), les constantes réactionnelles n et E apparaissent indépendantes des concentrations des mélanges étudiés.

Il existe donc une réaction responsable de l'apparition de la flamme à long retard, cette réaction étant caractérisée par :

son ordre : $n \approx 0,70$

son énergie d'activation : $E \approx \frac{14\,500 \cdot R}{\log e} \approx 66\,000 \text{ cal/mole.}$

Nous ne nous attacherons pas actuellement à la signification de ces valeurs numériques : leur constance seule est importante en ce sens qu'elle contribue à rejeter l'hypothèse d'un phénomène moins cohérent tel qu'un « empoisonnement » de paroi catalytique comme cause des réactions à longs retards observées.

Ce n'est qu'à la lumière des nouvelles observations expérimentales qui vont suivre que nous pourrions reconsidérer et tenter d'interpréter ce phénomène.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA RÉACTION LENTE DE COMBUSTION DU CYANOGENÈ

INTRODUCTION

L'observation « à vue » d'une réaction de combustion ne fournit que des renseignements relatifs au passage de la réaction lente, se produisant dans des conditions physiques relativement connues, à la réaction rapide (la flamme) dont les conditions générales, très différentes de la réaction lente, nous sont inconnues. C'est une étude de limites.

L'étude de la flamme : phénomène rapide, fugace, introduisant un déséquilibre thermique violent dans le milieu réactionnel, n'entre pas dans les possibilités de la méthode que nous avons choisie. Par contre, la réaction lente de combustion, par son évolution relativement faible, est observable et ne perturbe que peu les paramètres réactionnels : température et pression. De ce fait, notre méthode est applicable.

L'étude du processus lent d'une réaction de combustion peut se faire par l'observation des variations, en fonction du temps, des caractères principaux d'évolution du système réactionnel : disparition des réactifs, apparition de substances nouvelles et modification de l'état thermique du système. Les réalisations pratiques présentent malheureusement des difficultés importantes :

L'étude calorimétrique d'une réaction lente (43) se heurte à des problèmes d'inertie thermique et surtout de perturbations de la réaction par l'introduction, au sein du mélange gazeux en réaction, de la sonde thermométrique, en particulier aux températures élevées.

L'étude analytique du mélange réactionnel nécessite un appareillage particulier qui est difficilement applicable à l'étude des phénomènes rapides tels que ceux que nous étudions : nous l'avons noté lors du rappel des travaux de HADOW et HINSHELWOOD sur le cyanogène (12).

Reste l'observation des variations globales des quantités de produits au cours de la réaction : dans ce but, la méthode d'étude des variations de la pression, à volume constant, est la plus techniquement réalisable.

Cette méthode, très souvent utilisée, présente l'avantage de pouvoir suivre la réaction d'une façon continue, sans perturber le milieu réactionnel.

APPAREILLAGE

1. La jauge de pression.

Il est nécessaire que le système de détection des variations de pression soit sensible et présente un minimum d'inertie. Dans ce but, nous avons utilisé une jauge de Foord (44) montée en manomètre différentiel. Elle est constituée (fig. 14) par une petite cellule déformable (j), type Bourdon, en verre blanc. Les mouvements sont transmis à un petit miroir concave (m), fixé élastiquement et solidaire de la jauge. Un tel système ne présente pas d'hystérésis de déformation. Un montage de Poggendorf permet l'amplification et l'enregistrement photographique, sur un tambour tournant, des variations de pression subies par la jauge au cours du temps.

La sensibilité d'un tel montage peut être très grande, mais elle est limitée par la fragilité de la cellule. Nous avons utilisé une jauge qui nous fournissait une variation de 2 mm sur l'enregistrement photographique, pour une variation de pression de 1 mm. Cette sensibilité moyenne nous a permis l'enregistrement éventuel, aux hautes pressions, des fortes variations produites par les flammes du cyanogène.

L'étalonnage de la jauge est réalisé à l'aide d'un manomètre à mercure. L'ensemble jauge-miroir est placé à l'intérieur d'une enceinte en verre (J). Une glace à faces parallèles (G) complète le système optique.

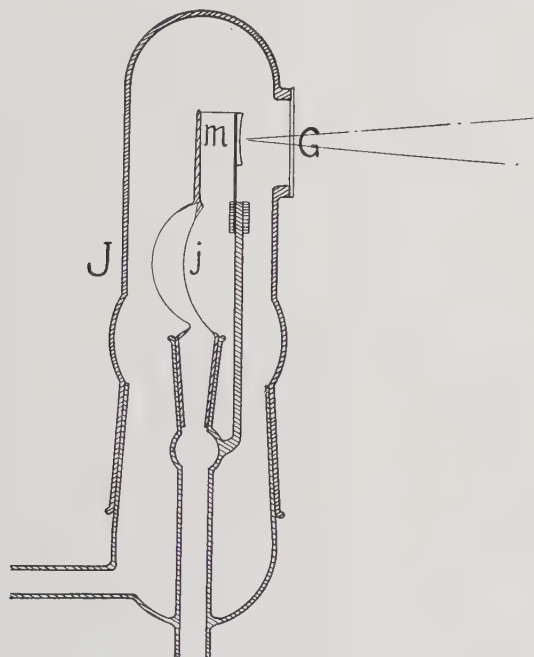


FIG. 14.

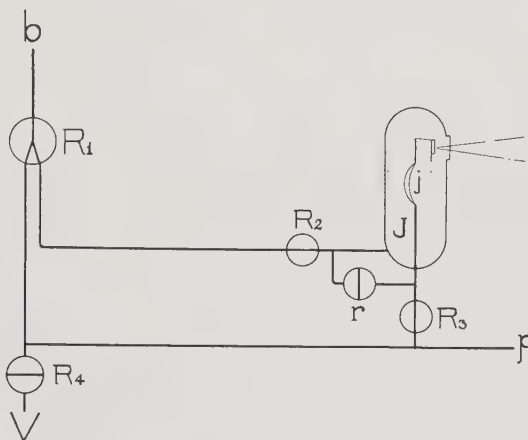


FIG. 15.

2. Le montage différentiel.

Il est schématisé sur la figure 15. Il permet de mettre en communication simultanée et d'isoler à volonté l'espace compensateur (J) et l'espace compris à l'intérieur de l'ensemble jauge (j), pyromètre (p). A cet effet, le robinet simple d'introduction des mélanges gazeux dans la chambre à réaction est remplacé par le robinet (R_1) à deux voies simultanées : l'une reliée à l'espace compensateur (J), l'autre au pyromètre et à la jauge (j). Les robinets (R_2) et (R_3) permettent la mise hors circuit du système manométrique ; le robinet (r) permet, en dehors de (R_1), la mise en communication de la jauge et de l'espace compensateur.

3. La base de temps.

L'étude des variations de pression produites au cours d'une réaction implique le repérage, dans le temps, de ces variations. La base de temps nous a été fournie soit par un petit miroir tournant entraîné à vitesse constante (60 tr/mn) par un moteur synchrone, projetant, à chaque seconde, sur le papier photographique d'enregistrement des variations de pression, un spot lumineux ; soit, dans le cas des faibles vitesses d'enregistrement, par répétition d'éclairs lumineux produits à l'aide d'un dispositif chronographique (Sapmi-Crouzet) et enregistrés sur le papier photographique d'enregistrement des variations de pression.

UTILISATION DE LA MÉTHODE

Basée sur les variations de pression produites, à volume constant, au cours d'une réaction lente, la méthode ne s'applique qu'aux réactions présentant, au moins intermédiairement, un bilan moléculaire

non équilibré. Il faut, en effet, opérer dans des conditions proches de l'inflammation, pour que les effets thermiques de la réaction interviennent, très faiblement d'ailleurs, sur les variations de la pression.

Qualitativement, cette méthode fournit, comme nous le verrons, d'utiles observations sur l'évolution d'une réaction dans des conditions déterminées. A ce point de vue, elle permet le repérage précis, dans le temps, d'une phase caractéristique de la réaction : ainsi la détermination précise des plus longs retards des flammes à longs retards a pu être effectuée de cette manière.

Quantitativement, on a parfois tenté d'identifier la dérivée de la fonction représentée par la courbe d'enregistrement des variations de pression en fonction du temps à la vitesse, ou valeur homothétique de celle-ci, de la réaction étudiée. On peut en effet exprimer la vitesse d'une réaction par les variations de concentration, au cours du temps, soit d'un réactif, soit d'un produit de réaction. Mais il y a lieu de considérer que les variations de pression enregistrées au cours d'une réaction ne fournissent qu'un aspect global des variations de concentration des divers composants du milieu réactionnel. Or, une réaction chimique, et en particulier une réaction de combustion, est en général complexe et présente des composés intermédiaires, de stabilités et de réactivités variables, qui fournissent eux-mêmes des actes réactionnels simultanément à la réaction primaire. Si nous considérons en outre les possibilités de compensation quant aux variations du nombre des molécules dans le mélange réactionnel, dues à ces diverses réactions, on envisage les réserves qu'appelle une telle étude de la vitesse d'une réaction.

En pratique d'ailleurs apparaissent d'autres facteurs d'erreurs dont l'élimination est difficilement accessible (espaces nuisibles, hétérogénéités thermiques).

ÉTUDE DE LA RÉACTION LENTE DES MÉLANGES DE CYANOGENE ET D'AIR

Lors de la détermination des limites d'explosion des mélanges de cyanogène et d'air, nous avons observé trois types de flammes :

- la flamme bleue à long retard,
- la flamme blanche,
- la flamme violette.

Nous avons vu en outre que l'existence de chacune de ces flammes est liée à la concentration des mélanges gazeux de cyanogène et d'air.

Nous proposons d'étudier les processus réactionnels lents dont l'accélération doit conduire à chacune des réactions vives observées, nous prendrons comme variable d'étude la concentration en cyanogène des mélanges en nous réservant d'étudier, pour chaque mélange, l'évolution des phénomènes en fonction des conditions de réactions.

Nous étudierons successivement :

- 1) les mélanges présentant les flammes bleues à longs retards (mélanges à flammes normales blanches). Domaine de concentrations inférieures à 13,5 % de cyanogène ;
- 2) les mélanges présentant uniquement les flammes normales blanches. Domaine des concentrations comprises entre 13,5 et 43 % de cyanogène ;
- 3) les mélanges présentant les flammes normales violettes. Domaine des concentrations supérieures à 43 % de cyanogène.

I. ÉTUDE DE LA RÉACTION LENTE CONDUISANT A L'APPARITION DE LA FLAMME BLEUE A LONG RETARD

DOMAINE DES CONCENTRATIONS INFÉRIEURES A 13,5 % ÉVOLUTION DU PROCESSUS VERS LA FLAMME NORMALE BLANCHE

1. Description de l'enregistrement.

Nous avons représenté sur la figure 1 de la planche I un enregistrement type de ce phénomène. Il est relatif au mélange cyanogène-air 1 S (9,09 % de cyanogène) sous une pression de 600 mm de mercure, à la température de 800° C.

Après la période d'introduction marquée par une série d'oscillations rapides suivies de l'augmentation de pression due à la dilatation du mélange contenu dans le récipient de réaction, nous observons une stabilisation du spot lumineux, suivie, insensiblement, d'une lente augmentation de la pression. Cette évolution s'accroît pendant un certain temps puis décroît lentement : la courbe marque un point d'inflexion I. La pression à l'intérieur de la chambre à réaction continue à croître mais de plus en plus lentement et la courbe tend vers une horizontale. Brusquement, alors que l'augmentation de pression est devenue presque insensible, une impulsion brutale F marque l'apparition de la flamme à long retard dans la chambre à réaction. Cette augmentation de pression est si rapide que la jauge ne peut en suivre la variation : le système détecteur vibre. Lorsque le spot lumineux s'est stabilisé on peut observer :

un décrochement Δp de la courbe d'enregistrement, la flamme à long retard s'accompagnant d'une diminution de pression du mélange réactionnel ;

une stabilisation définitive du spot lumineux (la courbe d'enregistrement décrit une horizontale) sauf, parfois, une légère impulsion se produisant quelques secondes après la flamme à long retard, correspondant à l'apparition, dans le pyromètre, d'une très petite flamme du type long retard, que nous interpréterons ultérieurement ;

une pression, post-flamme, sensiblement égale, pour ce mélange stœchiométrique, à la pression initiale, compte tenu de la dilatation : l'augmentation de pression préflamme étant entièrement compensée par la flamme à long retard.

La forme générale de la courbe d'enregistrement est donc celle d'un S aplati (forme classique obtenue dans l'oxydation de nombreux composés) terminé par la discontinuité due à la flamme à long retard.

On notera la brièveté du phénomène final qui permet, pour les flammes à très longs retards, une détermination de ceux-ci avec une erreur bien inférieure à 1 %.

La courbe d'enregistrement que nous avons décrite a été obtenue dans des conditions expérimentales assez éloignées de la limite d'explosion marquant le début du processus rapide.

Nous allons maintenant observer les modifications du phénomène lorsque les paramètres expérimentaux varient.

2. Évolution du phénomène avec la pression.

a. Évolution à basse température.

Nous avons représenté (planche I, 2) les courbes d'enregistrement obtenues, pour le mélange cyanogène-air 1 S (9,09 %), à 800° C pour les pressions d'introduction suivantes :

Courbe I 200 mm de mercure.

Courbe II 400 mm de mercure.

Courbe III 500 mm de mercure.

Sur ces enregistrements, réalisés à températures trop basses pour obtenir, à pression inférieure à la pression atmosphérique, l'inflammation normale du mélange, on n'observe qu'une accélération et une amplification du phénomène lent lorsque l'on augmente la pression initiale de réaction. Les périodes d'augmentations accélérée et décélérée de la pression diminuent (le point d'inflexion I de la courbe se rapproche de l'instant origine), tandis que les variations $\frac{dp}{dt}$ de la pression augmentent. Le phénomène reste dans son ensemble celui décrit sur l'enregistrement type de la figure 1.

Les retards marqués par les flammes à longs retards varient, à température constante, avec la pression, selon la loi déjà exprimée : $\tau \propto p^{-0.7}$.

La réaction finale, dont l'importance peut être rapprochée de la grandeur de la réduction de pression observée, paraît être proportionnelle à la quantité de réactifs mis en œuvre, fonction directe

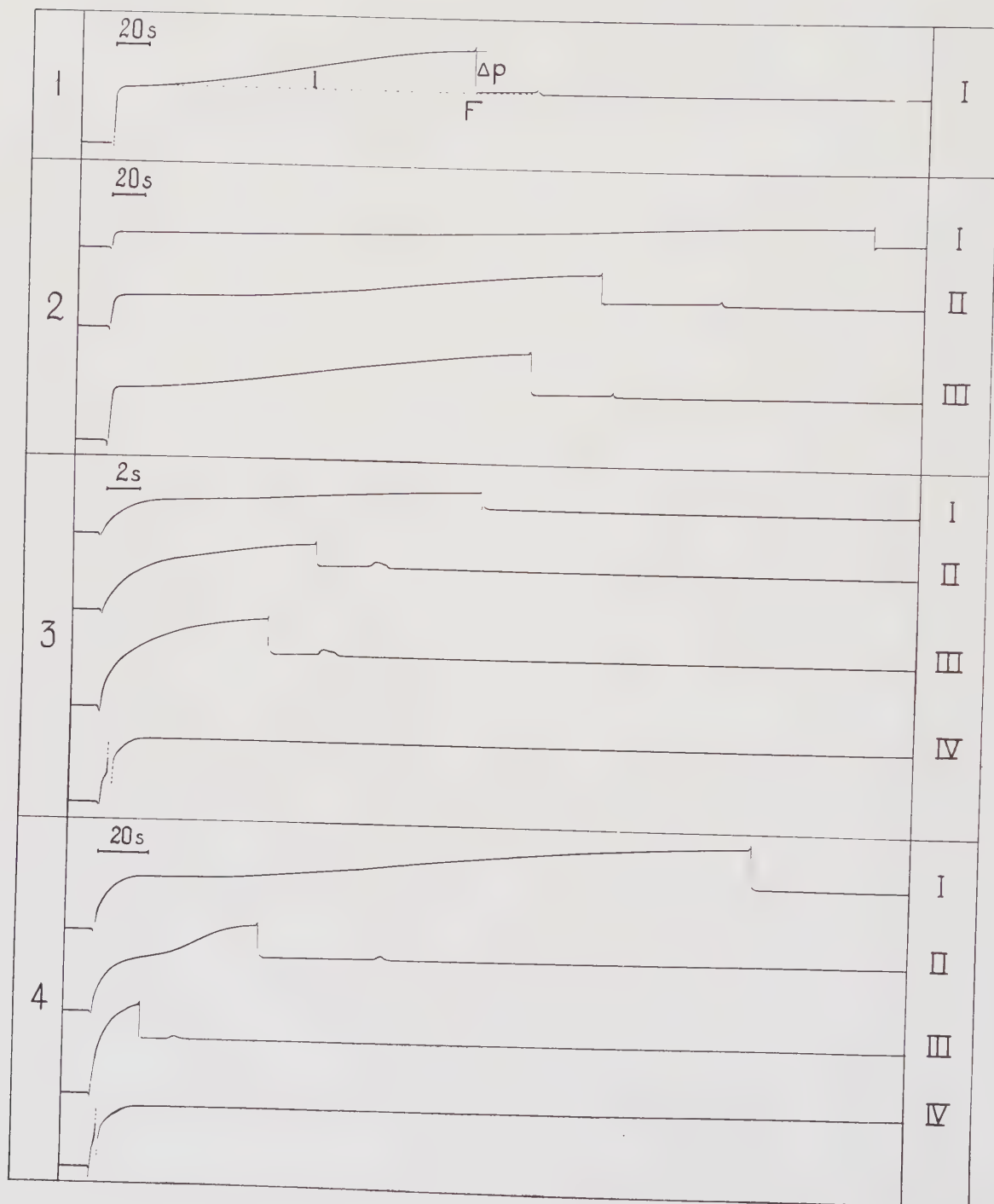


PLANCHE I.

de la pression du mélange introduit. Ceci semble logique. Cependant il est à noter que les réductions de pression sont faibles vis-à-vis des quantités de réactifs introduits. Par exemple, pour une pression d'introduction de 500 mm de mercure du mélange stœchiométrique cyanogène-air (soit, sensiblement, 45 mm de cyanogène et 91 mm d'oxygène), on observe, lors de la flamme à long retard, une réduction d'environ 5 mm de mercure de la pression du mélange.

b. Évolution à haute température.

Nous avons représenté (planche I, 3) les enregistrements obtenus pour le mélange stœchiométrique cyanogène-air à 915° C pour des pressions d'introduction suivantes :

Courbe I 200 mm de mercure.

Courbe II 400 mm de mercure.

Courbe III 500 mm de mercure.

Courbe IV 600 mm de mercure.

Nous observons que, sur cette série d'enregistrements :

la courbe en S, encore visible à basse pression, disparaît rapidement dans la période d'introduction lorsque la pression s'élève et ne présente plus que la partie à évolution continûment décroissante ;

la contraction consécutive à la flamme à long retard apparaît sensiblement égale, à pressions d'introduction correspondantes, à celle obtenue à basse température ;

la courbe IV, correspondant au passage à la limite de l'inflammation normale, est marquée, dès la période de dilatation, par la très forte perturbation due à la flamme normale blanche. Après la période de vibrations, le spot se stabilise définitivement sans marquer de nette variation entre les pressions pré- et post-flamme. De fait, compte tenu de la dilatation, nous avons pu vérifier que la flamme normale blanche correspondait à une réaction sans variation de pression ;

la flamme normale blanche ne présente aucun caractère de continuité avec la flamme à long retard obtenue pour une pression immédiatement inférieure : ceci est absolument général. Alors que la flamme à long retard se produit toujours vers la fin de l'évolution de la pression, la flamme normale se produit toujours pour une certaine valeur du maximum de l'évolution : c'est-à-dire pour une valeur critique de la pente $\frac{dp}{dt}$ de la courbe d'enregistrement au point d'inflexion de la courbe.

3. Évolution du phénomène avec la température.

Cette évolution, toujours pour le mélange stœchiométrique, est représentée planche I, 4. La pression d'introduction est fixée à 500 mm de mercure pour chaque essai et les températures sont les suivantes :

Courbe I 800° C.

Courbe II 850° C.

Courbe III 900° C.

Courbe IV 932° C.

On observe sur cette figure l'évolution du type d'enregistrement à basse température vers celui obtenu à haute température : le déplacement du point d'inflexion de la courbe d'enregistrement vers l'instant initial, lorsque la température augmente, s'accompagne du redressement de l'S décrit par la courbe d'enregistrement. Lorsque le point d'inflexion se perd dans la période de dilatation, une seule branche de l'S reste visible, qui continue son mouvement de redressement jusqu'au moment où la flamme a lieu (IV), pratiquement, sans période d'induction.

La variation des retards des flammes à longs retards, toujours présentes jusqu'à l'apparition de la flamme normale, suit la loi, déjà exprimée, à pression constante :

$$\tau = \exp. 66\ 000/RT$$

On notera sur cette figure la constance très approchée de la réduction de pression, consécutive à la flamme à long retard, quelle que soit la température. Alors que la réaction présente une évolution nettement accélérée avec l'augmentation de la température, la réaction finale n'apparaît que très peu modifiée.

Le retour, après la flamme à long retard, à la pression initiale n'apparaît plus sur les enregistrements à haute température où la période d'augmentation de pression due à la réaction se confond en partie avec la période de dilatation.

4. Influence de la concentration des mélanges réactionnels.

Nous avons représenté (planche II, 1) les enregistrements des variations de pression obtenues à 800° C et 500 mm de mercure pour des mélanges cyanogène-air dont les concentrations sont les suivantes :

Courbe I (0,5 S) : 4,76 % de cyanogène.

Courbe II (0,75 S) : 6,98 % de cyanogène.

Courbe III (1 S) : 9,09 % de cyanogène.

Courbe IV (1,25 S) : 11,1 % de cyanogène.

Courbe V (1,5 S) : 13,05 % de cyanogène.

Cette figure nous donne l'occasion d'indiquer l'allure identique de l'évolution du phénomène d'oxydation lente et de la flamme à long retard pour tous les mélanges cyanogène-air présentant ce phénomène.

La loi de variation du retard des flammes à longs retards avec la concentration ne paraît cependant pas simple. Nous observons enfin, sur les enregistrements obtenus, une variation de la réduction de pression, consécutive à la flamme à long retard, avec la concentration du mélange correspondant. Cette variation n'est pas en rapport avec l'augmentation de pression observée au cours de la réaction. Pour les mélanges de concentrations inférieures ou égales au mélange stœchiométrique, la réduction de pression compense totalement l'augmentation de pression produite durant l'évolution lente de la réaction.

Pour les mélanges de concentrations comprises entre celle du mélange stœchiométrique et la concentration limite supérieure pour le phénomène des flammes à longs retards (13,5 % de cyanogène), la réduction de pression décroît sans cesse alors que l'augmentation de pression produite au cours de la réaction lente croît régulièrement avec la concentration en cyanogène du mélange. Ce sens de variation conduit au processus de disparition des flammes à longs retards avec la concentration.

Le phénomène des flammes à longs retards n'est pas limité vers les basses concentrations en cyanogène, mais il cesse, nous l'avons dit, brusquement et en entier (quelles que soient la température et la pression) pour un mélange de concentration comprise entre 13,4 et 13,5 % en cyanogène. Cette limite supérieure est atteinte sans que le phénomène présente de discontinuité réactionnelle : alors que l'évolution préflamme poursuit son cours normal croissant, la réaction finale de la flamme à long retard subit une décroissance continue jusqu'à s'annuler pour un mélange de concentration voisine de 13,5 % en cyanogène.

Conclusions.

L'observation de l'évolution lente de la réaction conduisant à la flamme à long retard et, à la limite d'explosion, à la flamme normale blanche nous apporte les précisions suivantes :

La flamme à long retard apparaît comme un phénomène de fin de réaction, alors que la flamme normale blanche se produit au moment de l'évolution maximum de la pression. On ne peut donc

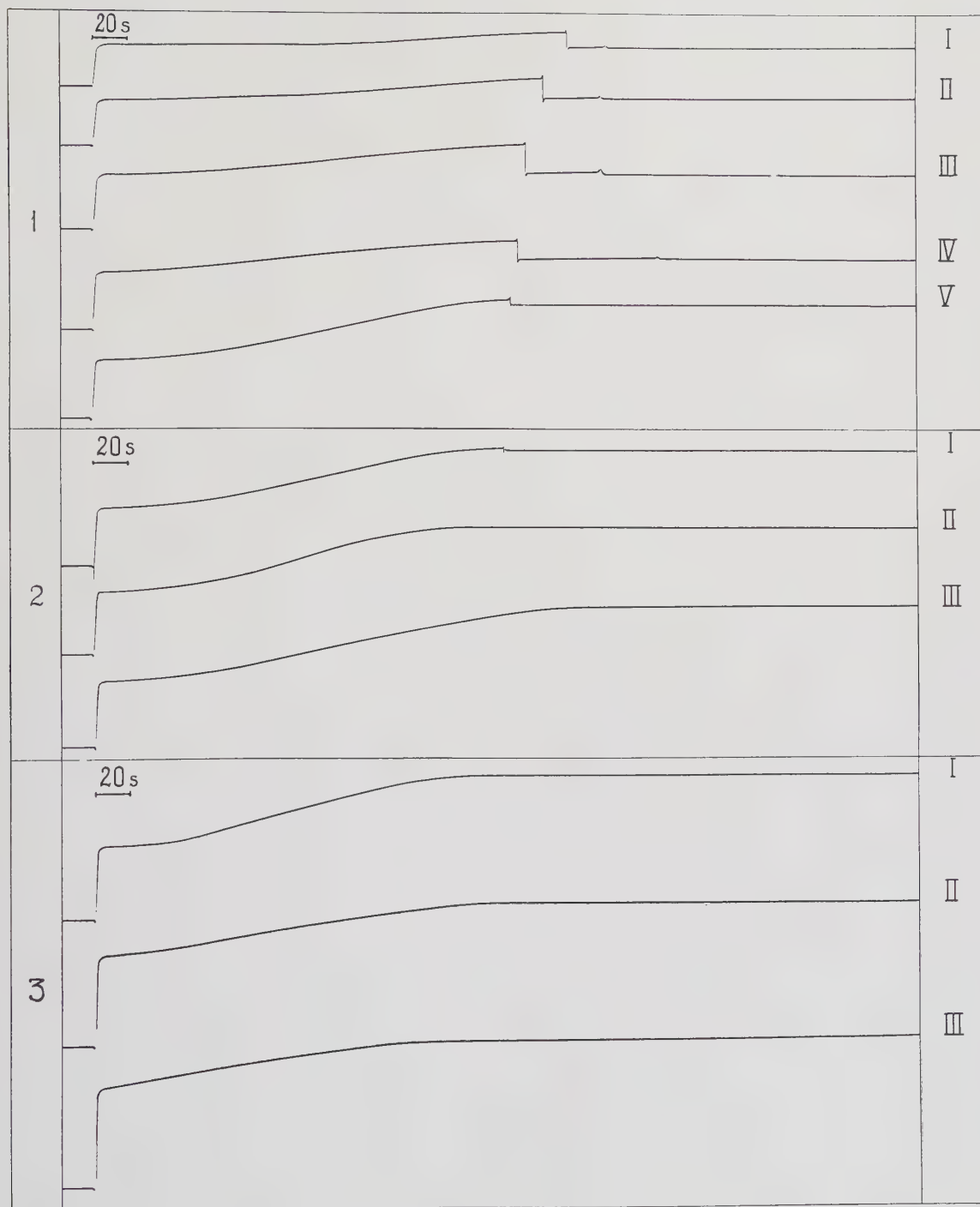


PLANCHE II.

envisager le passage à la limite d'explosion comme une transition continue d'un phénomène à l'autre : les deux processus réactionnels semblent différents.

Selon la définition d'une période d'induction : phase de réaction marquée par des modifications très faibles des concentrations initiales des réactifs, suivie d'une augmentation rapide de la vitesse de réaction (autrement dit pratiquement définie par le temps s'écoulant entre l'instant initial de la mise en présence des réactifs dans les conditions expérimentales de la réaction et l'instant du passage de la réaction par son maximum), il semble que le retard à l'apparition de la flamme à long retard ne soit pas identifiable à une période d'induction mais assimilable à un temps de fin de réaction.

A l'opposé, la flamme normale blanche, se produisant lorsque la croissance de l'augmentation de pression atteint une certaine valeur, donc à son maximum, pourrait définir une période d'induction. Nous avons vu que celle-ci est, en fait, réduite au temps d'introduction et de mise en équilibre thermique. Cependant, on pourrait envisager d'étendre cette notion de période d'induction au passage, au cours de la réaction lente, par le maximum de la pente de la courbe d'enregistrement (point d'inflexion). Cette question sera envisagée après l'étude générale de la réaction lente que nous allons poursuivre.

II. ÉTUDE DE LA RÉACTION LENTE CONDUISANT A L'APPARITION DE LA FLAMME NORMALE BLANCHE ÉVOLUTION DU PROCESSUS AVEC LA CONCENTRATION DES MÉLANGES (MÉLANGES DE CONCENTRATIONS COMPRISES ENTRE 13,5 ET 43 % EN CYANOGENE)

La disparition du phénomène des flammes à longs retards, lorsque la concentration des mélanges croît, se produit, nous l'avons vu, sans discontinuité. La flamme de fin de réaction s'affaiblit progressivement alors que la réaction lente préflamme poursuit son évolution.

L'enregistrement type relatif aux mélanges ne présentant que la flamme normale blanche aura donc la même allure générale, moins la perturbation finale, que l'enregistrement correspondant à un mélange donnant lieu à l'apparition de la flamme à long retard.

Nous avons représenté (planche II, 2) les enregistrements, à températures et pressions sensiblement égales, relatifs aux mélanges à 13,4 % en cyanogène (mélange à flamme à long retard), à 13,5 % en cyanogène et au mélange 2 S (16,7 % en cyanogène).

Les caractéristiques expérimentales de ces enregistrements sont les suivantes :

Courbe I 13,4 %, 801° C, 500 mm de Hg : flamme à long retard.

Courbe II 13,5 %, 800° C, 500 mm de Hg : pas de flamme à long retard.

Courbe III 16,7 %, 776° C, 500 mm de Hg : pas de flamme à long retard.

Nous observons sur cette figure, la disparition du phénomène de la flamme à long retard : disparition qui n'entraîne aucune discontinuité dans l'évolution générale de la réaction lente. Notons que l'augmentation de pression, non perturbée dans les courbes II et III par la flamme à long retard (le spot se stabilise et décrit une horizontale de fin de réaction), poursuit la croissance déjà observée sur les enregistrements des mélanges à flammes à longs retards.

Il y a continuité générale du processus réactionnel lent pour tous les mélanges à flamme blanche. En conséquence nous n'exposerons pas les modifications des courbes d'enregistrement, à concentration constante, en fonction des conditions expérimentales (température et pression) de la réaction. Ces études, qui ont été faites systématiquement pour les mélanges dont les limites d'explosion ont été déterminées, ne présentent aucune observation (sauf l'absence de la flamme bleue) qui n'ait été faite pour les mélanges à flammes à longs retards.

Nous retrouvons ici la continuité réactionnelle que nous avons avancée lorsque nous avons groupé dans la même famille l'ensemble des mélanges à flammes blanches, considérant le phénomène des flammes à longs retards comme juxtaposé au processus normal.

L'existence de la transition rapide, flamme blanche-flamme violette, que nous avons notée pour

une concentration voisine de 43 % de cyanogène, nous conduit à étudier l'évolution du processus lent avec la concentration des mélanges.

Évolution du processus réactionnel lent avec la concentration des mélanges.

L'extension rapide des domaines d'explosion, lorsque la concentration en cyanogène des mélanges croît (voir chapitre I), ne nous permet plus l'étude comparée, dans les mêmes conditions expérimentales, des différents enregistrements obtenus pour des concentrations différentes. La vitesse de la réaction décroît en effet très vite avec la température pour une certaine concentration : si, par exemple nous étudions le mélange 5 S (33,3 % de cyanogène) dans des conditions expérimentales telles que l'on obtienne une courbe d'enregistrement présentant le S caractéristique de la réaction lente, nous obtiendrons, dans les mêmes conditions, pour le mélange 2 stœchiométrique (16,7 % de cyanogène), une courbe d'enregistrement de croissance extrêmement lente alors que le mélange 7 S (41,2 % de cyanogène) fournira un enregistrement correspondant à des conditions proches de l'explosion. Ceci résulte des différentes positions des limites d'explosion.

Cependant on observe un fait particulier, c'est la difficulté croissante, lorsque la concentration des mélanges augmente, d'obtenir la courbe en S caractéristique de la réaction lente : aisée à obtenir pour les mélanges 2 S (planche II, 2, courbe III) et 3 S (planche II, 3, courbe I), elle devient déjà plus difficile pour le mélange 5 S (courbe II) et très difficile pour le mélange 7 S (courbe III).

Les conditions expérimentales de ces derniers enregistrements sont :

Courbe I mélange 3 S (23,1 % de cyanogène), 776° C, 500 mm de Hg.

Courbe II mélange 5 S (33,3 % de cyanogène), 723° C, 500 mm de Hg.

Courbe III mélange 7 S (41,2 % de cyanogène), 700° C, 500 mm de Hg.

Il apparaît qu'en approchant de la limite supérieure de concentration des mélanges à flammes blanches, la partie de la courbe d'enregistrement comprise entre l'introduction et le point d'inflexion tend à disparaître, même dans des conditions expérimentales éloignées des limites d'explosion (mélange 7 S). Ce fait est caractéristique de la transformation du phénomène lent étudié lorsque la concentration des mélanges présentant la flamme blanche croît. Son évolution extrême nous conduit à la transition entre les mélanges à flammes blanches et les mélanges à flammes violettes.

III. ÉTUDE DE LA RÉACTION LENTE CONDUISANT A L'APPARITION DE LA FLAMME NORMALE VIOLETTE

Nous n'avons pas défini une limite de concentration précise pour le passage des mélanges à flammes blanches aux mélanges à flammes violettes. Ceci résulte de la détermination à vue des limites d'explosion : il est difficile d'apprécier avec précision les variations, faibles, de la couleur d'une flamme très fugace, surtout aux températures où nous avons dû opérer, le laboratoire du four et le pyromètre fournissant eux-mêmes une émission lumineuse notable. Nous avons pu cependant établir une zone de transition de couleur, définie par les concentrations 7 S (41,2 %) et 8 S (44,4 %), telle que pour ces deux concentrations, la transition était nettement accomplie.

En fait, il semble bien qu'il n'existe pas de transition brutale au point de vue réactionnel. Nous avons vu en effet que la modification de l'allure des enregistrements des variations de pression au cours de la réaction lente, lorsque la concentration des mélanges à flammes blanches croît, est caractérisée par la tendance à disparaître de la partie de l'enregistrement située avant le point d'inflexion de la courbe. Cette évolution atteint sa plénitude au passage de la zone de transition des flammes blanches aux flammes violettes.

Nous avons représenté (planche III, 1, 2, 3) les enregistrements obtenus pour le mélange 10 S (50 %) qui peut être pris comme mélange type de toute la famille des mélanges à flammes violettes.

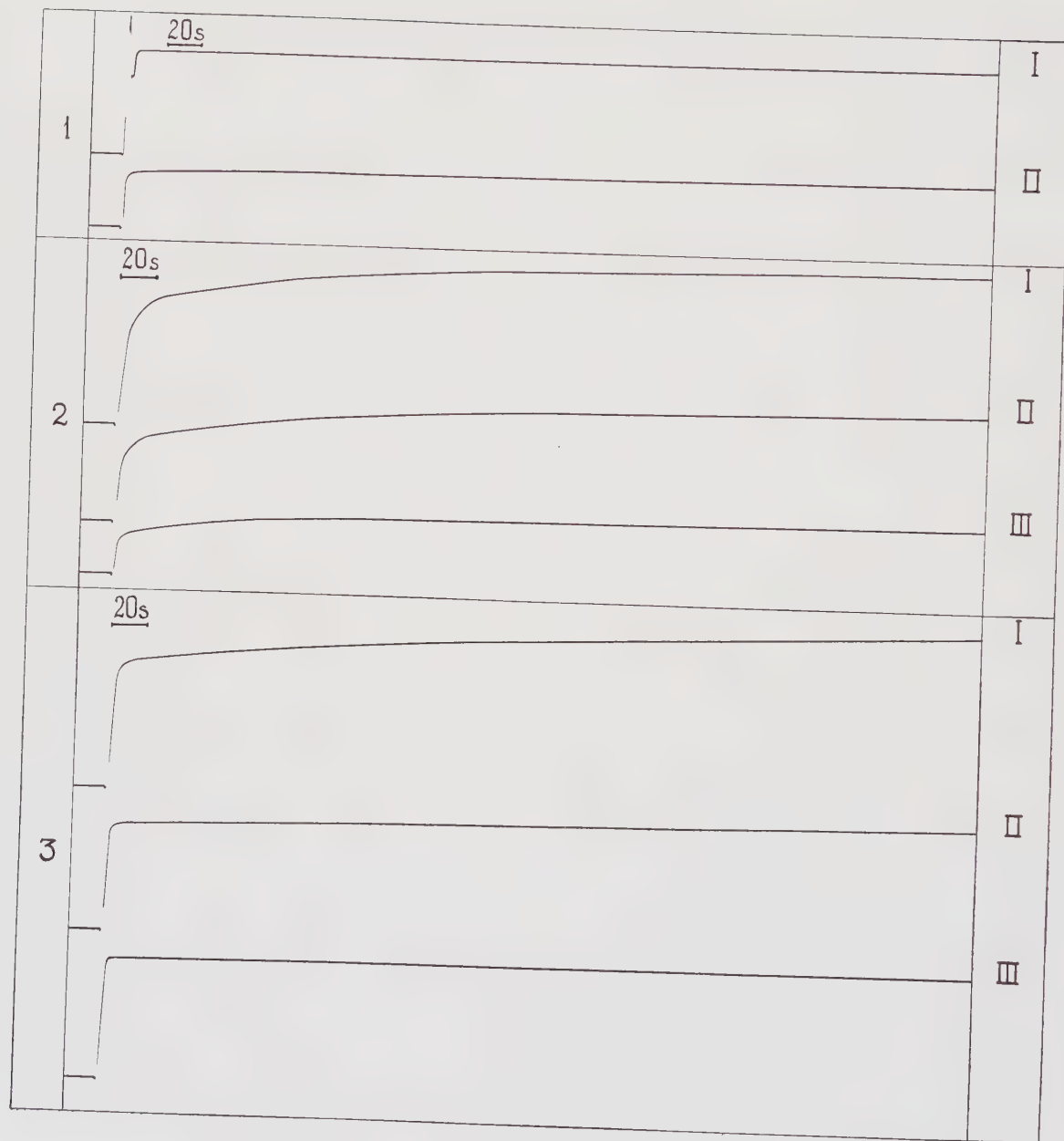


PLANCHE III.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Courbe I	360 mm de Hg, 770° C : explosion à flamme violette.	} (Planche III, 1)
Courbe II	300 mm de Hg, 770° C : réaction lente.	
Courbe I	600 mm de Hg, 700° C : réaction lente.	} (Planche III, 2)
Courbe II	500 mm de Hg, 700° C : réaction lente.	
Courbe III	300 mm de Hg, 700° C : réaction lente.	} (Planche III, 3)
Courbe I	600 mm de Hg, 675° C : réaction lente.	
Courbe II	600 mm de Hg, 650° C : réaction lente.	
Courbe III	600 mm de Hg, 610° C : réaction lente.	

Sur cet exemple on observe, même à basse température (planche III, 3), l'absence de l'évolution en S des variations de la pression en cours de réaction. Cette variation de pression passe par un maximum dès la mise en réaction du mélange : la diminution de la pression d'introduction (planche III, 2) ou de la température (planche III, 3) n'ont pour résultat, apparemment, que de ralentir l'évolution du phénomène ; son maximum se situant toujours dès l'introduction du mélange, donc masqué par la période de dilatation.

L'apparition de la flamme dans le mélange gazeux réactionnel, se produisant sans période d'induction (voir chapitre I), s'observe sur l'enregistrement I (planche III, 1) selon une impulsion se produisant dès l'introduction.

Les mélanges de concentrations supérieures au mélange 14 S, mélange à flammes violettes, ne présentent, au point de vue enregistrements, aucun caractère nouveau. Le processus réactionnel paraît être le même pour tous les mélanges à flammes violettes : il s'atténue simplement (voir chapitre I) lorsque la concentration croît, sans doute par suite de la diminution progressive du comburant au sein du mélange.

INTERPRÉTATION DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS

Si l'on considère l'ensemble des observations faites sur les divers types d'enregistrement de réaction lente que présente la combustion du cyanogène, et l'évolution de l'allure de ces enregistrements avec la concentration des mélanges étudiés, on remarque une parfaite continuité du phénomène lent conduisant, par son accélération, à la flamme normale blanche ou violette du cyanogène.

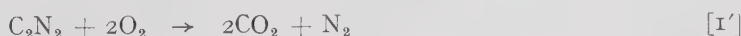
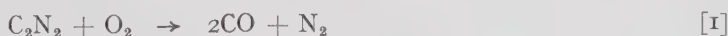
Par contre, le processus qui conduit à la flamme à long retard ne présente pas cette continuité et, de plus, il ne paraît pas influencer la réaction normale : les limites d'auto-inflammation et les enregistrements ne présentent, nous l'avons vu, aucune discontinuité lorsque le phénomène des flammes à longs retards cesse. Pour ces raisons, nous le considérerons comme distinct de la réaction normale et nous en ferons une étude particulière.

I. LE PROCESSUS LENT DE LA RÉACTION NORMALE DE COMBUSTION DU CYANOGENE

1. Généralités.

a. Les réactions en présence.

Afin de rendre compte des observations, rapportées dans l'historique de ce mémoire, concernant la combustion du cyanogène, on a été conduit à représenter cette combustion selon les deux équations globales :



L'existence de l'étape intermédiaire d'oxydation [1] permet d'expliciter la réaction [1'] qui représente la seconde étape d'oxydation :



La réaction [1] s'accompagne d'une augmentation du nombre des molécules. La réaction [2] se produit au contraire avec diminution du nombre des molécules.

Sur les enregistrements des variations de la pression, la réaction [1] doit se révéler par une augmentation de la pression. A l'inverse, la réaction [2] doit se marquer par une diminution de la pression du mélange réactionnel.

En dehors de ces deux réactions rendant compte de l'apparition des produits de combustion du cyanogène, on pourrait envisager la présence de composés oxygénés de l'azote, apparus à la suite de la réaction de rupture de la liaison carbone-azote de la molécule de cyanogène. Les conditions thermiques expérimentales jointes au fait de la présence, dans le mélange réactionnel, de composés oxydables vont à l'encontre de cette possibilité d'accumulation des oxydes de l'azote. De fait, nous avons pu vérifier l'absence de ces composés, par tests qualitatifs, durant tout le cours des réactions lentes de combustion du cyanogène. Nous exposerons par la suite cette étude analytique. Son résultat négatif sera seul pour l'instant retenu.

Cette absence des composés oxygénés de l'azote dans nos mélanges réactionnels n'est valable que dans la période de réaction lente. En effet, dans la flamme du cyanogène, SMITHELLS et DENT (11) et DOLIQUE (17) ont montré qu'il s'en produisait en quantité notable. Les conditions énergétiques de la flamme du cyanogène ($\approx 4\,000^\circ\text{C}$ pour le mélange stœchiométrique) et la rapidité de la réaction, qui permet une sorte de « trempe » des gaz brûlés expliquent l'accumulation possible des oxydes de l'azote durant la réaction vive. Ces conditions particulières de combustion sont très éloignées de nos conditions d'initiation de la réaction.

b. Les effets de compensation.

Les variations de la pression du mélange gazeux en réaction sont donc la résultante des bilans moléculaires présentés par les réactions [1] et [2]. Ces deux réactions sont, à ce point de vue, en opposition et, à vitesses de réaction égales, il y a compensation exacte des variations de pression présentées par l'une et l'autre. C'est ce que montre la réaction globale :



qui présente un bilan moléculaire équilibré : réaction se produisant sans variation de pression.

Dans ces conditions, la réaction cyanogène-oxygène ne peut, à priori, faire l'objet d'une détermination des vitesses réactionnelles à partir des variations de la pression en fonction du temps. Si, en effet, les réactions [1] et [2] se produisent simultanément, nous n'observerons, sur les enregistrements des variations de pression, que la résultante de ces deux réactions.

Par suite de la dépendance de la réaction [2] (combustion de l'oxyde de carbone) par rapport à la réaction [1] (production de l'oxyde de carbone), la pression à l'intérieur de la chambre de réaction ne peut devenir inférieure à la pression initiale d'introduction : en d'autres termes, les variations de pression observées au cours de la réaction représentent l'accumulation ou la disparition de l'oxyde de carbone résultant des vitesses respectives des deux réactions présentes.

2. Le processus de réaction conduisant à la flamme blanche.

a. Le processus réactionnel.

Ce qui caractérise un enregistrement de ce processus de réaction est l'existence, dans des conditions expérimentales suffisamment éloignées de la limite d'explosion, d'une courbe en S des varia-

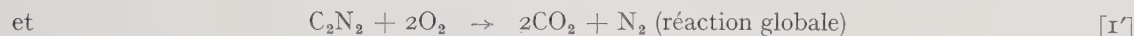
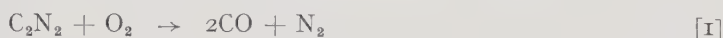
tions de la pression. A la suite de la remarque précédente, nous dirons que l'accumulation de l'oxyde de carbone, très lente au début de la mise en réaction du mélange gazeux, s'accroît de plus en plus rapidement puis, par suite de la consommation des réactifs, de plus en plus lentement.

En l'absence du phénomène des flammes à longs retards, l'accumulation de l'oxyde de carbone au cours de la réaction atteint une valeur qui reste constante.

Lorsque les conditions de pression et de température se rapprochent de celles de la limite d'explosion, le processus reste le même, mais l'accumulation de l'oxyde de carbone se produit plus rapidement. Au voisinage de la limite d'explosion, l'accumulation devient très rapide dès l'introduction du mélange gazeux combustible et, pour une certaine vitesse d'accumulation de l'oxyde de carbone, la flamme blanche prend naissance.

La réaction de combustion du cyanogène semble donc déterminée par la réaction d'oxydation primaire du cyanogène en oxyde de carbone. La réaction d'oxydation de l'oxyde de carbone en anhydride carbonique participe sans doute à la réaction : il n'en est pour preuve que, lors de l'apparition des flammes blanches, la quasi-égalité des pressions pré- et post-flamme. Mais cette réaction paraît secondaire dans le processus d'oxydation : entendons par là qu'elle ne le détermine pas.

Nous avons d'ailleurs vérifié que la différence entre les vitesses des deux réactions :



n'est pas compensée par les effets thermiques respectifs de ces réactions : en effet, on trouve (29) (45) (46) :

pour la réaction [I], une chaleur de réaction $\Delta H = -230$ kcal/mole,

pour la réaction [I'], une chaleur de réaction $\Delta H = -260$ kcal/mole.

b. La pseudo-période d'induction.

L'existence des courbes en S de réaction lente suggère l'idée d'une période d'induction définie par le temps s'écoulant entre l'instant de l'introduction des réactifs dans la chambre à réaction et l'instant du départ de la réaction. Les réactions en chaînes présentent avec netteté ce phénomène au point que, pratiquement, on peut considérer comme période d'induction le temps s'écoulant entre l'instant où l'on place les réactifs dans les conditions expérimentales de réaction et l'instant où la vitesse de la réaction passe par son maximum.

Cette notion de période d'induction est très importante dans la conception des réactions en chaînes où elle permet de définir l'ordre (ordre global ou ordre vrai) de la réaction (complexe ou simple) en cause. Nous en avons vu l'application pratique lors de l'étude des retards des flammes à longs retards. L'étude des flammes normales ne permet pas une telle application : les retards à l'apparition de la flamme, trop faibles, ne fournissent pas une détermination suffisamment précise, même sur les enregistrements des variations de pression. De plus, si, dans les mêmes conditions, en particulier pour les mélanges à faible concentration, on peut déterminer, à la limite d'explosion, une valeur de retard (de l'ordre de deux à trois secondes), l'étude des retards à l'intérieur des domaines d'explosion devient immédiatement très aléatoire : la flamme apparaît, pratiquement, à l'introduction.

Nous avons espéré tourner cette difficulté en étendant cette notion de période d'induction à la réaction lente. Nous avons alors observé qu'il n'était pas question de définir d'une manière quelque peu précise le début de la réaction par le début de l'augmentation de la pression : la variation se produit d'une manière extrêmement lente, et continue. Dans ces conditions, définir la période d'induction, dans la réaction lente, par le temps séparant l'introduction des mélanges gazeux du point d'inflexion de la courbe d'enregistrement (maximum de vitesse d'accumulation de l'oxyde de carbone)

se justifiait mal. D'ailleurs, la détermination du point d'inflexion des courbes apparaissait très incertaine, toujours par suite des variations lentes de la pression.

Existe-t-il, en fait, pour la réaction cyanogène-oxygène, une véritable période d'induction ? Comment alors expliquer la courbe en S de certaines réactions lentes ?

Ce dernier phénomène ne s'observant bien que pour les mélanges à forte concentration en oxygène et dans des conditions expérimentales correspondant à une réaction particulièrement lente, nous avons émis l'hypothèse que l'apparence de « période d'induction » de la réaction cyanogène-oxygène était en réalité la manifestation d'une compensation des variations de pression au sein du mélange réactionnel, due aux deux réactions qui rendent compte de la combustion du cyanogène.

Les travaux de HADOW et HINSHELWOOD (12) sur le cyanogène nous ont fourni un premier argument : « Durant toute la réaction lente d'oxydation du cyanogène, observent-ils, il y a production simultanée d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. » Malheureusement, ces auteurs n'ont pas observé les courbes en S que nous avons signalées. Ceci peut s'expliquer de plusieurs façons :

Utilisation d'un récipient plus important que le nôtre : ce qui d'une part, comme nous le verrons, abaisse les limites d'explosion : en d'autres termes, accroît la vitesse de la réaction, d'où suppression de la courbe en S et, d'autre part, nécessite un temps de remplissage plus long. Nous retrouvons ici les inconvénients, déjà signalés, de la méthode utilisée par ces auteurs : canalisations étroites, introduction apparemment séparée des réactifs, observations des variations de pression au manomètre à mercure ; tous ces facteurs risquant de masquer les débuts d'une réaction.

Utilisation de l'oxygène pur comme comburant, ce qui, nous le verrons aussi, a pour effet d'abaisser les limites d'explosion.

Étude de la réaction à une seule température (700° C), peut-être trop élevée, vu les autres conditions expérimentales, pour observer le phénomène.

Essai d'analyse chimique.

Notre appareil, destiné à l'étude de phénomènes rapides, n'est pas conçu en vue d'une étude des réactions par analyse chimique. Les espaces nuisibles (canalisations larges) sont considérables vis-à-vis de la capacité de la chambre à réaction qui est relativement faible ($\approx 90 \text{ cm}^3$) ; de plus nous opérons obligatoirement à des pressions inférieures à la pression atmosphérique. En conséquence, l'étude analytique que nous avons tentée n'a qu'une valeur de test. Elle avait pour but de montrer que le début, apparemment non réactionnel, d'une réaction lente présentant le S caractéristique correspondait cependant à l'apparition, dans le mélange en réaction, d'anhydride carbonique. C'était en fait vérifier l'observation de HADOW et HINSHELWOOD dans nos propres conditions expérimentales.

Nous donnons, à titre indicatif, la méthode employée qui est classique (30) (47).

Le dispositif de prise des échantillons gazeux durant la réaction est constitué par une ampoule de 300 cm^3 préalablement vidée, reliée d'une façon étanche à un robinet à deux voies parallèles placé sur la canalisation d'introduction et d'évacuation des mélanges gazeux, aussi près que possible de la chambre à réaction. A délai fixé après l'introduction, on prélève dans la chambre à réaction une certaine quantité du mélange, par jeu de ce robinet.

C'est ici que s'introduit le facteur principal d'erreur de cette étude. Par suite de la faible capacité de la chambre à réaction et des pressions d'introduction inférieures à la pression atmosphérique, nous avons dû, afin d'obtenir une quantité suffisante de gaz à doser, répéter l'opération de prises de gaz un nombre élevé de fois (au moins dix fois en général), ce qui accroît évidemment beaucoup l'importance des espaces nuisibles. C'est pourquoi nous n'avons accordé qu'une valeur de test à ces essais. Mais, de ce point de vue, nous avons pu vérifier la présence d'anhydride carbonique dans le mélange réactionnel, dans les premiers instants de la réaction, alors que la courbe d'enregistrement des variations de pression décrit encore pratiquement une horizontale.

Remarque.

Les valeurs numériques que l'on trouve sont très faibles et ont dû être justifiées par des essais sur les mélanges frais. C'est ainsi que pour le mélange 2 S (16,7 %) à 780° C sous 500 mm de Hg (planche II, 2, courbe III), sur des prélèvements de gaz effectués quinze secondes après l'introduction du mélange, on détermine un rapport $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{N}_2$ de l'ordre de 10 % (chiffre probablement minoré), ce qui correspond à une concentration en anhydride carbonique du mélange gazeux inférieure à 2 %. Un tel pourcentage n'est évidemment justifié que par rapport à un essai effectué sur le mélange frais.

Cette étude fournit un nouvel argument à notre hypothèse que la réaction cyanogène-oxygène se produit pratiquement sans période d'induction. Nous verrons dans la suite de ce mémoire, en particulier en ce qui concerne les flammes à longs retards, d'autres justifications de cette hypothèse.

Conclusions.

Compte tenu de l'ensemble des observations effectuées, nous pouvons avancer le processus réactionnel suivant pour la combustion à flamme blanche du cyanogène.

La réaction, déterminée par l'oxydation primaire du cyanogène en oxyde de carbone, admet cependant la contribution de la réaction secondaire de l'oxydation de l'oxyde de carbone en anhydride carbonique. Cette seconde réaction est consécutive à la première. Les deux réactions sont compétitives par rapport à l'oxygène. Cette compétition explique les variations observées dans l'étude des réactions lentes :

A concentration et pression constantes.

Lorsque la température varie, les réactions [1] et [2] relatives à des limites d'explosion très différentes (cyanogène et oxyde de carbone), évoluent à des vitesses différentes dont l'ordre de variation avec la température (l'énergie d'activation) est différent :

A basse température, la réaction [2] favorisée mais toujours consécutive à la réaction [1] est responsable de la pseudo-période d'induction : il y a consommation quasi immédiate de l'oxyde de carbone formé, ceci d'autant plus facilement que le mélange est de concentration plus élevée en oxygène. La réaction se poursuivant consomme les réactifs ; en particulier, la concentration en oxygène diminue et la réaction [2] consécutive à [1] ne consomme plus tout l'oxyde de carbone formé : c'est la partie croissante de la courbe d'enregistrement. Enfin les réactifs s'épuisent et les réactions s'atténuent progressivement.

A haute température, la réaction [1] s'accélère (proximité des limites d'explosion qu'elle détermine) et dépasse la vitesse de la réaction [2]. Il y a accumulation continue d'oxyde de carbone, malgré la réaction [2] toujours présente : la pseudo-période d'induction disparaît.

Lorsque la limite d'explosion est atteinte, la réaction [1] détermine la flamme qui participe cependant des deux réactions, d'où une combustion de puissance élevée (la flamme blanche très actinique) permettant même, à partir d'une certaine limite (pression ou concentration) une destruction d'une partie du combustible en ses éléments (formation de fumées de carbone).

A concentration et température constantes.

Les variations observées sur les courbes d'enregistrements lorsque la pression varie procèdent encore des vitesses différentes des réactions [1] et [2] mais du point de vue des ordres différents de ces réactions. En dehors de cette différence d'interprétation, les observations sont les mêmes que précédemment.

A pression constante mais à concentration variable.

La concentration en oxygène des mélanges influera par le caractère compétitif des réactions [1] et [2] par rapport à ce réactif :

— pour une concentration élevée en oxygène, la réaction [2] sera favorisée et les courbes d'enregistrements présenteront aisément la pseudo-période d'induction ;

— pour des concentrations d'oxygène de moins en moins élevées dans les mélanges, la réaction [2] perdra de son importance et la pseudo-période d'induction sera de moins en moins visible sur les enregistrements.

La continuité observée sur les enregistrements des phénomènes, lorsque la concentration des mélanges augmente, se retrouve ici et nous conduit au processus de réaction responsable de la flamme violette de combustion du cyanogène.

3. Le processus de réaction conduisant à la flamme violette.

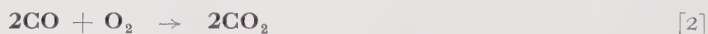
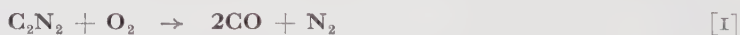
La continuité que nous avons déjà observée entre les deux types de flammes s'exerce donc dans la participation relative des deux réactions [1] et [2] à la réaction globale de combustion.

Poursuivant sa décroissance lorsque la concentration en oxygène des mélanges décroît, la réaction [2] présentera, pour une certaine concentration en oxygène du mélange, une contribution suffisamment faible à la réaction globale pour que, pratiquement, elle ne puisse compenser, quelles que soient les conditions de pression et de température, la réaction [1]. A ce moment disparaîtra la courbe en S. C'est ce que nous observons lorsque nous passons des mélanges à flammes blanches aux mélanges à flammes violettes.

La réaction de combustion restant toujours déterminée par la réaction d'oxydation du cyanogène en oxyde de carbone, le processus de réaction conduisant aux flammes violettes de combustion du cyanogène ne diffère donc de celui des flammes blanches que par une contribution relative suffisamment élevée de la réaction [1] par rapport à la réaction [2] au processus global. Aucun fait ne prouve, en effet, la disparition de la réaction [2].

Tout cela reste qualitatif mais permet déjà de nous représenter le processus de combustion du cyanogène. Il peut s'énoncer ainsi :

La réaction globale de combustion du cyanogène comprend les deux réactions suivantes :



La réaction [1] détermine la réaction de combustion : c'est la véritable réaction de combustion du cyanogène.

La réaction [2] est consécutive à la réaction [1] et compétitive de cette réaction [1] pour l'oxygène.

De ce fait la concentration du milieu réactionnel détermine les contributions respectives des deux réactions en présence.

Enfin les deux types de flammes normales que présente la combustion du cyanogène sont définis par la contribution relative de la réaction [2] :

— la flamme blanche correspond à une réaction globale dans laquelle la contribution de la réaction [2] est notable ;

— la flamme violette correspond à une réaction globale dans laquelle la contribution de la réaction [2] est faible sinon négligeable ;

— la flamme violette paraît être, de ce point de vue, la flamme vraie de combustion du cyanogène.

II. LE PROCESSUS RÉACTIONNEL RESPONSABLE DE LA FLAMME A LONG RETARD

L'enregistrement des variations de la pression durant la réaction d'un mélange présentant le phénomène des flammes à longs retards est caractérisé, nous l'avons vu, par l'évolution normale de la

réaction lente de combustion du cyanogène suivie, à la fin de la réaction, d'une brusque impulsion correspondant à l'apparition de la flamme à long retard.

Nous savons (12) que cette flamme correspond à la combustion de l'oxyde de carbone. Nous avons vu que cette combustion porte sur la totalité (mélanges de richesses inférieures au mélange stœchiométrique) ou une partie seulement (mélanges de richesses supérieures au mélange stœchiométrique) de l'oxyde de carbone accumulé durant la réaction lente.

Enfin, nous remarquons que la flamme à long retard se produit, pratiquement, sans réaction accélérée préalable : le phénomène est soudain.

Nous considérerons successivement la signification du retard de la flamme à long retard et la cause de ce phénomène.

1. Le retard de la flamme à long retard.

A la suite de l'étude de la réaction précédant la flamme à long retard, nous ne pouvons plus considérer le retard de ce type de flamme comme la période d'induction de la réaction y conduisant. En effet :

Au point de vue réactionnel, le temps s'écoulant entre l'introduction du mélange gazeux dans la chambre à réaction et l'apparition de la flamme correspond à une évolution importante du milieu. A ce point de vue, il ne s'apparente pas à une « période d'induction ».

La disparition du phénomène à long retard, lorsque la concentration du mélange dépasse la limite définie, se produit sans discontinuité. Cette disparition situe d'ailleurs la flamme à long retard à la fin de la réaction lente normale.

Les réactions en présence ne permettent pas de penser qu'il puisse se produire, en fin de réaction lente, un nouveau phénomène de compensation qui masquerait le processus d'accélération de la réaction conduisant à la flamme à long retard. La réaction d'oxydation du cyanogène est en effet dans sa phase décroissante par suite de la consommation du cyanogène, alors que la réaction conduisant à la flamme à long retard, si elle existait, devrait être croissante : on observerait alors un déséquilibre de pression qui ne se produit pas.

2. Cause du phénomène.

La question se pose alors de définir la cause de ce retard. Il apparaît en effet que, dans les conditions énergétiques de la réaction lente du cyanogène, l'oxyde de carbone devrait réagir immédiatement, à grande vitesse, avec l'oxygène dès son apparition dans le mélange. L'insuffisance d'oxygène dans le mélange gazeux n'entre pas en considération puisque le phénomène reste le même pour les mélanges contenant un grand excès d'oxygène (0,5 S, 4,76 %, par exemple). La réaction lente a bien lieu mais avec une vitesse faible jusqu'à l'apparition de la flamme où elle devient subitement rapide. La réaction de combustion de l'oxyde de carbone paraît donc subir une inhibition partielle. On peut envisager :

a) l'inhibition par l'oxyde de carbone (adsorbé ou non par les parois). Ce genre d'inhibition, qui a été supposé pour expliquer le phénomène des flammes à longs retards, est difficilement admissible : il y a en effet accumulation constante d'oxyde de carbone jusqu'à la flamme ;

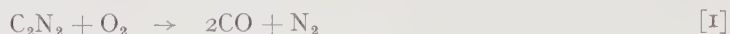
b) l'inhibition par les parois du récipient de réaction agissant comme adsorbent. Nous avons écarté cette possibilité lorsque nous avons traité de la reproductibilité du phénomène des flammes à longs retards ;

c) l'inhibition par des oxydes de l'azote. La présence possible de ces composés a déjà été envisagée quant à leur influence sur les enregistrements de la pression au cours des réactions.

Nous avons recherché les oxydes de l'azote dans les mélanges en réaction par la méthode d'ILOSWAY (48). Les essais ont été négatifs pour tous les prélèvements opérés durant la réaction lente.

Notons que HADOW et HINSHELWOOD (12) ont signalé l'absence identique des oxydes de l'azote durant la réaction lente des mélanges de cyanogène et d'oxygène. Allant plus loin, ces auteurs ont étudié l'influence de l'oxyde azotique (NO) sur la réaction lente conduisant à la flamme à long retard. Cette influence a été trouvée négligeable ;

d) l'inhibition par le cyanogène. Le phénomène des flammes à longs retards ne se produit que pour les mélanges riches en oxygène. Si l'on considère la réaction d'oxydation normale du cyanogène :



on remarque que le phénomène des flammes à longs retards cesse pour une concentration en oxygène supérieure à celle du mélange équimoléculaire correspondant à la réaction [1]. Compte tenu du fait qu'une partie de l'oxygène des mélanges est utilisée par la réaction de combustion lente de l'oxyde de carbone durant toute la réaction lente, il apparaît donc que le phénomène des flammes à longs retards n'a lieu que lorsque tout le cyanogène du mélange peut être consommé.

Cette remarque, rapprochée du fait observé que la flamme à long retard se produit toujours à la fin de la réaction lente de combustion du cyanogène, nous a conduit à attribuer au cyanogène le rôle d'inhibiteur de la réaction vive de l'oxyde de carbone.

Nous avons trouvé la preuve de ce phénomène dans l'étude de HADOW et HINSHELWOOD (12) sur cette même réaction. Ces auteurs ont montré en effet par dosage « qu'au moment où la flamme à long retard paraît, le cyanogène a pratiquement disparu ».

La preuve formelle du caractère inhibiteur du cyanogène pour la réaction vive d'oxydation de l'oxyde de carbone a d'ailleurs été apportée par HADOW et HINSHELWOOD dans les expériences suivantes :

A 700° C, un mélange explosif d'oxyde de carbone et d'oxygène, introduit sous une certaine pression, donne une flamme immédiate.

A la même température et pour une même pression du mélange précédent mais additionné d'une faible quantité de cyanogène, l'explosion ne se produit qu'après disparition du cyanogène.

Conclusion.

La définition de la flamme à long retard est donc la suivante : c'est la combustion vive de l'oxyde de carbone accumulé durant la réaction lente de combustion du cyanogène, reportée à la fin de cette dernière par suite de l'action inhibitrice partielle du cyanogène.

Cette conception permet d'interpréter toutes les observations faites au cours de l'étude expérimentale. Nous citerons en particulier :

a) Pour un mélange de concentration inférieure ou égale à celle du mélange stœchiométrique tel que nous l'avons défini (1 volume de cyanogène + 2 volumes d'oxygène), la flamme à long retard consomme la totalité de l'oxyde de carbone accumulé pendant la réaction lente. Ceci résulte de la stœchiométrie même du mélange le moins riche en oxygène.

Par suite, la flamme à long retard d'un mélange de concentration supérieure à celle du mélange stœchiométrique ne peut consommer la totalité de l'oxyde de carbone accumulé durant la réaction lente de combustion du cyanogène (par suite du manque d'oxygène).

b) Le phénomène des flammes à longs retards cesse pour un mélange de concentration inférieure à celle du mélange 2 S. En fait le mélange 2 stœchiométrique est la limite théorique du phénomène ; mais, par suite de la consommation d'oxygène par la réaction lente d'oxydation de l'oxyde de carbone durant la combustion du cyanogène, l'existence de la combustion vive finale de l'oxyde de carbone est limitée par le manque d'oxygène : ce que nous avons observé sur les enregistrements photographiques.

c) Il n'y a aucune relation entre la flamme à long retard et la flamme normale.

Remarque.

Nous avons noté en son temps la présence d'une seconde très petite flamme, de type à long retard, qui se produit parfois après l'apparition d'une flamme à long retard. Ce phénomène a été attribué à la rentrée, dans la chambre à réaction, d'une petite quantité de mélange frais ou incomplètement brûlé, provenant des canalisations, due à la diminution de pression qui accompagne la flamme à long retard. C'est le même processus de réaction qui s'applique, à nouveau, à cette petite fraction de mélange. Nous noterons, à ce propos, que ce phénomène de répétition de la flamme à long retard ne s'observe que pour les flammes à longs retards qui s'accompagnent d'une diminution notable de la pression du mélange.

CHAPITRE IV

DÉTERMINATION DES CONSTANTES CARACTÉRISTIQUES DE LA RÉACTION DE COMBUSTION DU CYANOGENÈ

I. ÉQUATION GÉNÉRALE DE LA VITESSE D'UNE RÉACTION GAZEUSE BIMOLÉCULAIRE

Soit α et β les concentrations moléculaires de deux réactifs gazeux A et B en présence. La vitesse de la réaction entre A et B est, selon la loi d'Arrhénius, de la forme :

$$W = k (\alpha)^{n_1} (\beta)^{n_2} e^{-E/RT}$$

dans laquelle :

k est la constante de vitesse,

n_1 et n_2 les ordres réactionnels partiels respectifs de chacun des réactifs dans la réaction,

E l'énergie d'activation de la réaction.

Les concentrations moléculaires étant proportionnelles à la pression P du mélange gazeux, la vitesse peut encore s'écrire :

$$W = k \left(\frac{P}{T} \right)^{(n_1 + n_2)} C e^{-E/RT}$$

où C est une fonction de la concentration du mélange. Pour un mélange donné, C est une constante.

En posant $n_1 + n_2 = n$: ordre total de la réaction, on obtient la formule générale, à la constante près C :

$$W = k \left(\frac{P}{T} \right)^n e^{-E/RT}$$

On peut donc définir une réaction par les constantes caractéristiques suivantes :

- son énergie d'activation E ,
- ses ordres : total et partiels,
- sa constante de vitesse k .

Remarque.

Dans le cas des réactions complexes (ensembles de réactions), les constantes caractéristiques sont dites « globales » de la réaction : elles définissent la réaction dans son aspect général, par exemple dans son aspect thermique ou par la production d'un produit final.

II. DÉTERMINATION DES CONSTANTES CARACTÉRISTIQUES

Cette détermination s'opère en général par l'intermédiaire d'un phénomène réactionnel lié à la vitesse de réaction, dont on étudie les variations en fonction des paramètres expérimentaux. On peut ainsi envisager :

- 1) l'étude calorimétrique de la réaction,
- 2) l'étude d'un facteur particulier, tel que la période d'induction,
- 3) l'étude de la variation de concentration d'un réactif ou d'un produit de la réaction étudiée.

Nous avons vu les inconvénients de l'étude calorimétrique d'une réaction en phase gazeuse à haute température.

La théorie des réactions en chaînes fournit une relation entre la période d'induction d'une réaction et la fonction de probabilité de rupture et d'initiation des chaînes réactionnelles. Cette relation que nous avons utilisée lors de l'étude des variations des retards des flammes à longs retards en fonction des paramètres expérimentaux, est la suivante :

$$\tau P^n e^{-E/RT} = \text{Cte}$$

elle exprime que la vitesse de la réaction atteint sa valeur critique de déclenchement de l'explosion.

A partir de cette relation, on détermine l'ordre n , l'énergie d'activation E et, par la suite, la constante de vitesse k .

L'absence, pratiquement, de période d'induction de la flamme normale du cyanogène ne nous a pas permis l'application de cette théorie.

La méthode que nous avons utilisée ne permet pas l'analyse précise des mélanges gazeux en réaction. L'étude de l'accumulation de l'oxyde de carbone, théoriquement possible par l'observation des enregistrements des variations de pression au cours de la réaction, ne rend pas compte de la vitesse de la réaction cyanogène-oxygène par suite de la réaction simultanée, complexe (inhibition) de combustion partielle de l'oxyde de carbone accumulé.

III. DÉTERMINATION PARTICULIÈRE DES CONSTANTES CARACTÉRISTIQUES DE LA RÉACTION DE COMBUSTION DU CYANOGENE

1. La réaction cyanogène-oxygène suit la loi d'Arrhénius.

L'application du principe admis, selon lequel un mélange gazeux combustible atteint sa limite d'explosion lorsque la réaction de combustion atteint une valeur critique, permet d'étudier la variation de cette limite en fonction des conditions expérimentales de température et de pression.

En effet, l'existence d'une vitesse critique d'explosion sous-entend que, le long d'une limite d'explosion, la vitesse de réaction est constante.

La théorie thermique fournit la relation même de la vitesse (aux constantes près) :

$$k P^n e^{-E/RT} = \text{Cte}$$

La théorie des réactions en chaînes fournit une relation un peu différente par suite de la notion de période d'induction : cette relation est la suivante :

$$\tau P^{n+1} e^{-E_i/RT} = \text{Cte}$$

valable le long d'une limite d'explosion.

Si la période d'induction varie peu le long de la limite d'explosion, on peut la négliger dans la seconde expression. On retrouve alors une expression d'allure identique à la relation fournie par la théorie thermique.

Le choix de l'une ou l'autre relation importe peu ici. Nous considérerons la première relation. Sous sa forme logarithmique, elle prend l'expression la plus générale :

$$\log P = \frac{A}{T} + B$$

dans laquelle A et B sont des constantes si le principe précédemment admis est vrai. En particulier : A, appelé coefficient de température à la limite, est de la forme (en prenant les logarithmes décimaux) :

$$\frac{E \log e}{(n) R} = \frac{EM}{(n) R}$$

relation entre l'énergie d'activation de la réaction et l'ordre de cette réaction.

Nous avons appliqué cette relation aux déterminations expérimentales des limites d'explosion des mélanges gazeux de cyanogène et d'air.

Nous avons représenté sur la figure 16 l'ensemble des courbes obtenues. Nous nous sommes limité

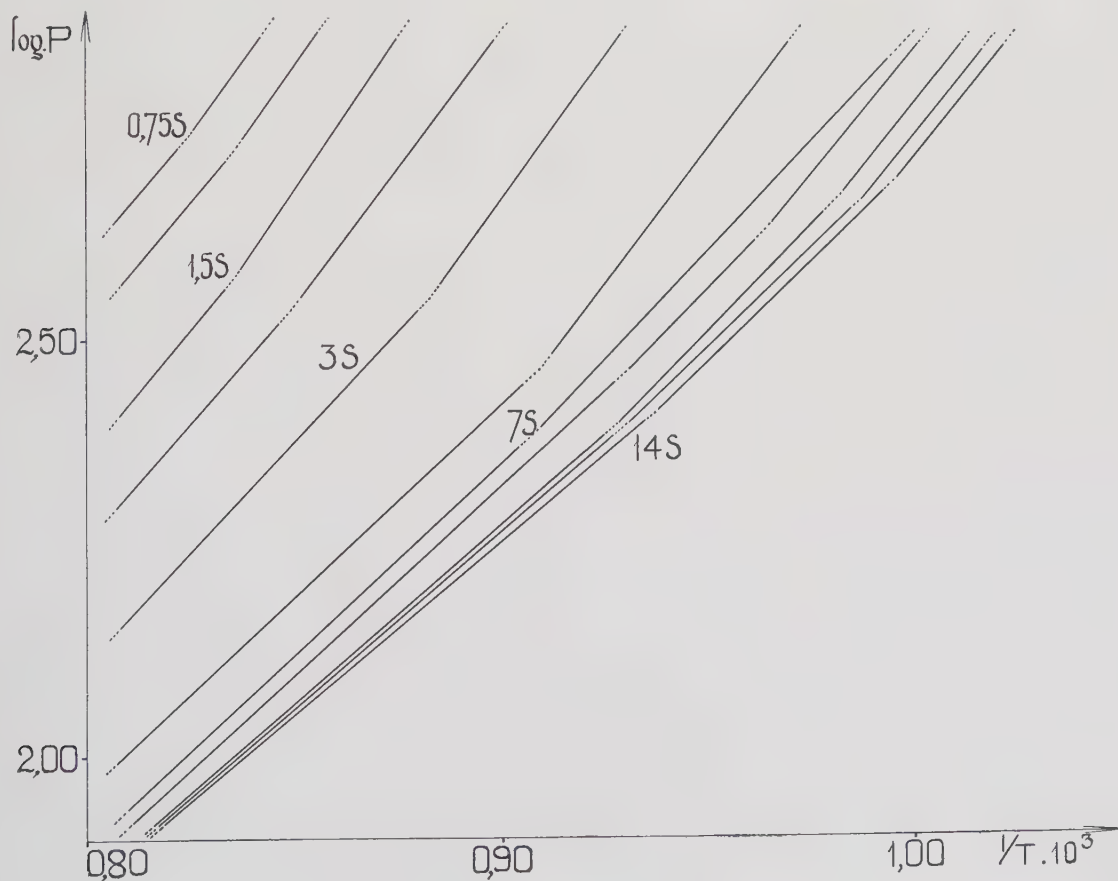


FIG. 16.

à la concentration 14 S par suite des indéterminations observées pour les limites des mélanges de concentrations supérieures.

Les points expérimentaux se placent d'une manière très précise, pour chaque mélange, sur une droite brisée : on note une brisure pour les mélanges à flammes blanches et deux brisures pour les mélanges à flammes violettes. On remarquera en outre que, pour les plus hautes températures, les droites représentatives de la relation pour tous les mélanges sont de pentes très voisines.

Venant à la suite des observations et interprétations faites sur la réaction cyanogène-oxygène, on peut émettre l'hypothèse d'un processus réactionnel quasi identique correspondant à la partie sensiblement parallèle des droites représentatives de la relation en $1/T$ ($E/n \simeq \text{Cte}$). Ce processus est celui de la réaction de combustion du cyanogène en oxyde de carbone : réaction devenant entièrement déterminante de l'explosion à haute température.

En conséquence, les segments de droites, de pentes différentes, que l'on observe à plus basses températures doivent correspondre à une réaction cyanogène-oxygène dans laquelle la réaction oxyde de carbone-oxygène prend une valeur notable. Les pentes de ces droites représentent, aux constantes près, le rapport de l'énergie d'activation globale de la réaction de combustion du cyanogène à l'ordre global de cette réaction dans ces conditions expérimentales.

La variation des pentes et des abscisses (températures) des points de transition de pente des droites en fonction des concentrations des mélanges correspondants est à cet égard en bon accord avec les interprétations précédemment émises.

Cette étude ne nous fournit pas les constantes cherchées. Elle nous confirme cependant le caractère exponentiel de la vitesse en fonction de la température (loi d'Arrhénius). Elle nous indique en outre le caractère complexe de la réaction de combustion du cyanogène : ce n'est qu'à hautes températures que nous pouvons espérer l'existence d'un processus réactionnel simple, la réaction cyanogène-oxygène, susceptible d'être déterminé quantitativement.

2. Application du phénomène des flammes à longs retards à la détermination des constantes de la vitesse de la réaction cyanogène-oxygène.

Nous avons précédemment établi les faits suivants :

La flamme à long retard apparaît lorsque le cyanogène a disparu dans le mélange en réaction : le retard de la flamme à long retard est donc le temps nécessaire à la consommation du cyanogène.

La réaction responsable de cette consommation est :



Il nous est donc possible de définir une vitesse moyenne de consommation du cyanogène : la vitesse moyenne de la réaction [1]. Elle est donnée par l'expression :

$$\bar{V} = \frac{(\text{C}_2\text{N}_2)}{\tau} \quad [1]$$

dans laquelle :

(C_2N_2) est la quantité de cyanogène entré en réaction,

τ le retard de la flamme à long retard.

Comparons cette expression de la vitesse moyenne à la relation que nous avons utilisée dans l'étude des flammes à longs retards :

$$\tau P^n e^{-E/RT} = \text{Cte} \quad [2]$$

Cette relation peut encore s'écrire, aux constantes près :

$$P^{n+1} e^{-E/RT} = \frac{P_{(C_2N_2)}}{\tau} \quad [3]$$

dans laquelle $P_{(C_2N_2)}$ est la pression partielle du cyanogène correspondant à la pression P totale du mélange en réaction.

Cette expression [3] est identique à [1] : nous n'avons fait que la traduire en fonction des pressions.

L'expression $P^{n+1} (\exp. - E/RT)$ représente donc, aux constantes près, la vitesse moyenne de la réaction cyanogène-oxygène durant toute la réaction lente.

Remarque.

En conséquence de cette nouvelle conception du phénomène de la flamme à long retard, la constance des données numériques obtenues pour E et surtout pour n , quelles que soient les conditions expérimentales (présence ou non de la pseudo-période d'induction), en définissant toujours le retard à partir de l'instant de l'introduction, apparaît comme un nouvel argument à notre hypothèse d'une fausse période d'induction.

Nous avons représenté sur la figure 17 cette nouvelle conception des flammes à longs retards. Nous avons porté en abscisse le temps de la réaction et en ordonnée les pressions partielles de cyanogène des mélanges. Tant que les conditions expérimentales de réaction correspondent à des vitesses faibles (retards élevés), la décroissance de la quantité de cyanogène en fonction du temps dans le mélange peut se représenter par la courbe c_1 .

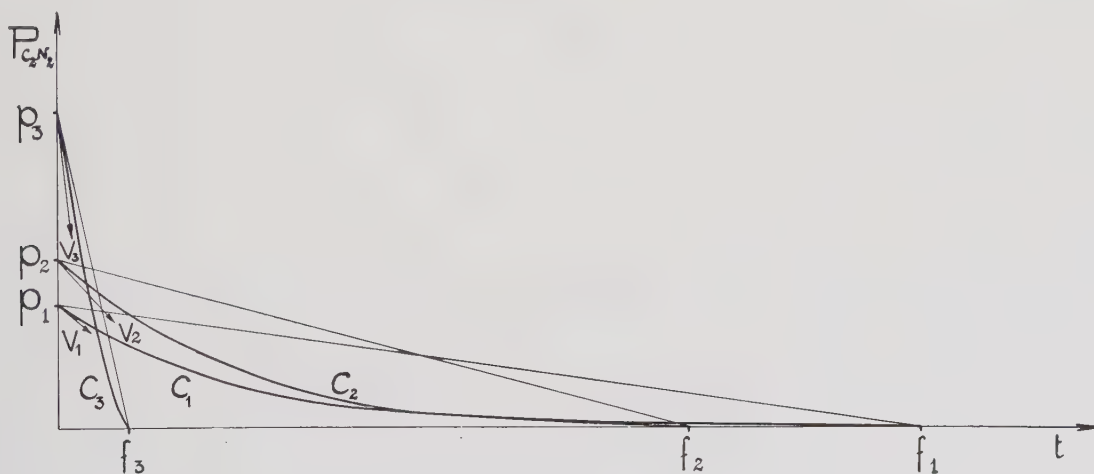


FIG. 17.

La vitesse de la réaction, exprimée par rapport à la décroissance de la quantité de cyanogène présente, est, à chaque instant, égale à la pente de la courbe.

La vitesse moyenne est définie par la pente de la droite joignant l'ordonnée de l'instant initial p_1 au point où la courbe atteint l'axe des abscisses (apparition de la flamme à long retard) f_1 . Elle est bien identique à l'expression [1].

Tant que les retards sont relativement longs (courbes c_1 et c_2), la vitesse moyenne (pente des droites pf) varie peu mais diffère notablement des vitesses initiales $\overline{pV}$.

Lorsque les conditions expérimentales accroissent beaucoup la vitesse de la réaction cyanogène-oxygène (τ devient relativement faible), la courbe représentative c_3 se redresse : la vitesse moyenne prend une valeur nettement supérieure aux vitesses moyennes précédemment considérées et nous remarquons qu'elle se rapproche de la vitesse initiale $\overline{p_3V_3}$ de la réaction.

Cette conception du phénomène se traduit, dans l'étude des variations des retards des flammes à longs retards (chapitre II), par la constance des valeurs de E et n de la relation [2] tant que les retards sont relativement longs c'est-à-dire pour des conditions expérimentales déterminant de faibles vitesses de réaction (température et pression relativement peu élevées).

Mais lorsque ces conditions sont telles que la vitesse de la réaction s'accroît notablement (au voisinage des limites d'explosion normale), la vitesse moyenne ne peut plus être considérée constante et son accroissement se révèle par l'augmentation de E et surtout de n . Les droites, dont les pentes représentent ces valeurs :

$$\log \tau = -n \log P \text{ à température constante}$$

et
$$\log \tau = -\frac{E}{R} \log \frac{c}{T} \text{ à pression constante,}$$

s'incurvent pour les conditions expérimentales proches des limites d'explosion.

L'identification de la vitesse moyenne de réaction à la vitesse initiale vraie de réaction doit se vérifier d'autant mieux que la réaction se produit rapidement. Cette condition de vitesse maximum se rencontre au voisinage immédiat des limites d'explosion.

D'après la définition de la limite d'explosion : lieu des conditions expérimentales correspondant à la vitesse critique d'un mélange réactionnel donné, on peut penser que, pour des conditions immédiatement inférieures, on se trouve encore dans des conditions de vitesse sensiblement constante (très voisine de la vitesse critique d'explosion). Si l'identification de la vitesse moyenne et de la vitesse vraie est possible pour ces conditions de maximum de vitesse, la relation [1] doit alors s'écrire, pour un mélange donné :

$$\frac{(C_2N_2)}{\tau} = \text{Cte}$$

Nous avons vérifié cette relation pour les mélanges 0,75 S (6,98 %), 1 S (9,09 %) et 1,5 S (13,05 %). Les résultats sont reportés sur la figure 18. Nous avons porté en abscisse les pressions partielles de cyanogène au voisinage immédiat des limites d'explosion et en ordonnée les retards correspondants.

On observe une bonne vérification de notre hypothèse.

a. Détermination de l'ordre de la réaction cyanogène-oxygène.

L'étude des variations des retards des flammes à longs retards nous a fourni un ordre de la vitesse moyenne égal à 1,70 (expression [3]). Lorsque les conditions expérimentales se rapprochent des conditions d'explosion (voir chapitre II), on observe bien la croissance de l'ordre apparent ; mais, outre l'imprécision d'une détermination de cet ordre par la pente de la courbe au voisinage de la limite d'explosion, une telle détermination paraît conduire à un ordre beaucoup trop élevé pour être pris en considération.

Ceci s'explique de la manière suivante : les courbes $\log \tau = -n \log P$ sont relatives à des températures constantes. La constance de la température du milieu réactionnel est sans doute réelle tant que les réactions, présentes dans ce milieu, évoluent à des vitesses moyennes ou faibles. Lorsque ces réactions s'accélèrent, en particulier au voisinage de la limite d'explosion, la température du milieu

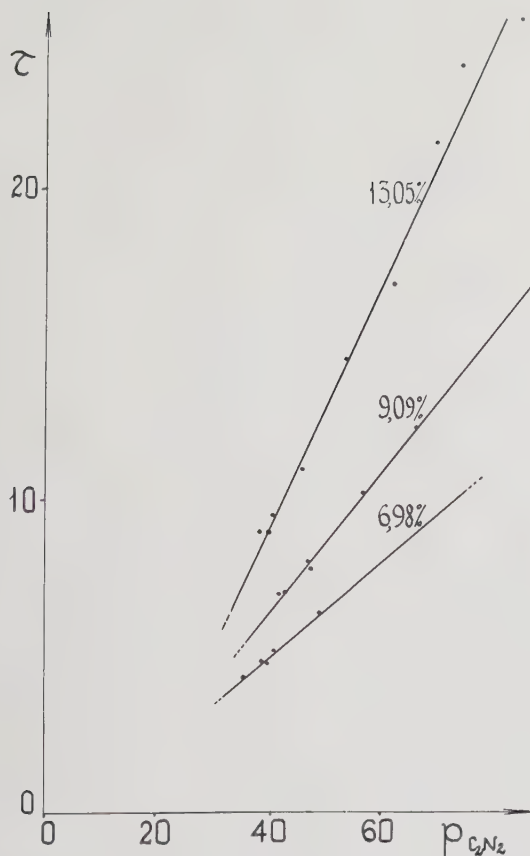


FIG. 18.

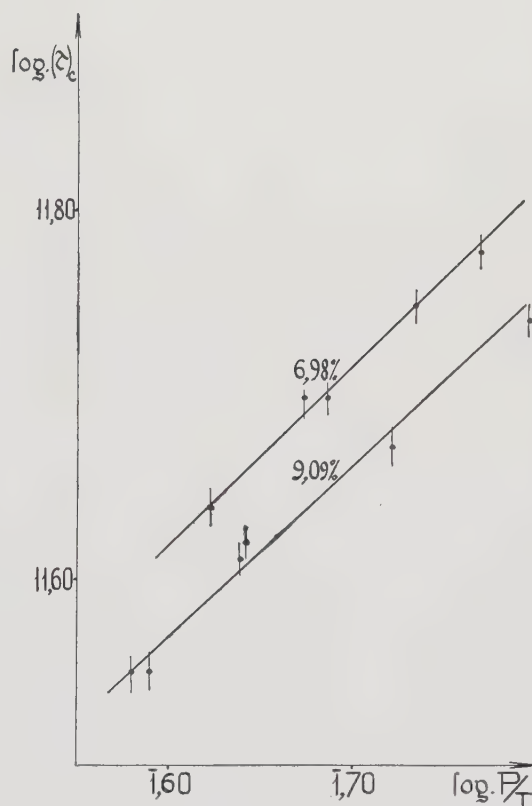


FIG. 19.

s'élève, ce qui a pour effet d'augmenter (de façon exponentielle) la vitesse de réaction. Supposant toujours une température constante dans nos calculs, l'augmentation exponentielle de la vitesse se traduit par une croissance extrême de l'ordre apparent par suite de la fonction simplement parabolique de la pression.

Afin de tourner cette difficulté, nous avons considéré, dans leur ensemble, les points expérimentaux situés au voisinage immédiat des limites d'explosion. Ces points étant relatifs à des conditions différentes de température, nous avons appliqué la relation fournie par notre étude des variations des retards des flammes à longs retards. La relation prend la forme suivante (en logarithmes décimaux) :

$$ME/RT - \log \tau = n \log P/T + Cte \quad [4]$$

dans laquelle n est l'inconnue.

Cette relation ne tient pas compte de la correction de température dont nous avons fait cas précédemment. Cette correction, d'ailleurs inconnue, n'apparaît pas nécessaire ici par le fait que nous considérons des points expérimentaux correspondant à des vitesses de réaction sensiblement égales.

Par suite de l'indétermination observée pour E dans le cas du mélange 1,5 S (13,05 %), nous avons dû limiter l'application de la relation [4] aux mélanges 0,75 S (6,98 %) et stoechiométrique (9,09 %). Nous avons représenté cette application sur la figure 19. En abscisse sont portés les logarithmes déci-

maux des rapports P/T de la pression à la température absolue correspondante, en ordonnée les logarithmes décimaux des retards après correction de température selon la relation [4].

Remarque.

La valeur de $E \simeq 66\,000$ cal/mole, fournie par l'étude des flammes à longs retards, a été considérée, bien que probablement erronée, par suite du caractère simplement correctif du terme en température de la relation [4].

Nous obtenons sur ce graphique les résultats suivants :

Pour le mélange 0,75 S : $n \simeq 1,04$.

Pour le mélange stœchiométrique : $n \simeq 0,93$.

Ces résultats ne sont pas très précis en eux-mêmes ; leur concordance est seule importante. Ils nous indiquent, d'après la relation [3], l'ordre 2 de la réaction cyanogène-oxygène.

b. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction cyanogène-oxygène.

La détermination des ordres partiels de la réaction cyanogène-oxygène n'est pas aisée dans nos conditions expérimentales. Aussi avons-nous préféré les supposer et en vérifier l'exactitude par la suite de l'étude.

La réaction cyanogène-oxygène étant bimoléculaire d'ordre 2, l'hypothèse la plus simple et d'ailleurs la plus logique était d'attribuer l'ordre 1 aux deux réactifs.

Dans ces conditions, la relation [3] prend la forme, en rapportant les pressions à la température absolue (loi de BOYLE-MARIOTTE) :

$$\tau = \frac{p_{(C_2N_2)/T}}{k \cdot p_{(C_2N_2)/T} \cdot p_{(O_2)/T} \cdot e^{-E/RT}} = \frac{1}{k \cdot p_{(O_2)/T} \cdot e^{-E/RT}} \quad [5]$$

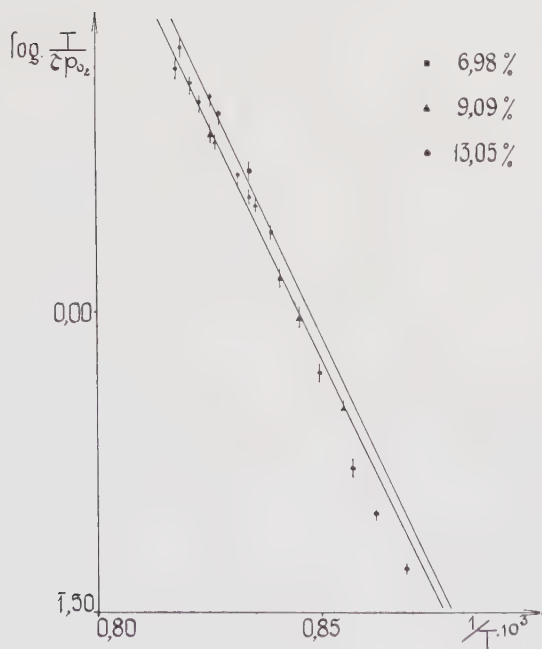


FIG. 20.

dans laquelle :

k est la constante de vitesse,

E l'énergie d'activation de la réaction cyanogène-oxygène.

Si nos hypothèses sont exactes, nous devons obtenir pour E et k des constantes quel que soit le mélange (à flammes à longs retards) étudié.

L'énergie d'activation E s'obtient à partir de la relation [5] sous la forme suivante :

$$\frac{T}{\tau \cdot p_{(O_2)}} = k e^{-E/RT}$$

Relation que l'on applique sous sa forme logarithmique :

$$\log T - \log \tau \cdot p_{(O_2)} = -\frac{ME}{R} \cdot \frac{1}{T} + \log k \quad [6]$$

E et k étant des constantes dans l'expression de la vitesse, l'équation [6], fonction de $1/T$, est celle d'une droite, d'ordonnée à l'origine constante.

Nous avons porté sur la figure 20 les points expérimentaux obtenus pour les mélanges 0,75 S

(6,98 %), 1 S (9,09 %) et 1,5 S (13,05 %). En abscisse sont portées les valeurs de $1/T \cdot 10^3$, en ordonnée les valeurs de $\log T/\tau \cdot p_{(O_2)}$.

Sur le tableau I sont réunies les données expérimentales et les étapes successives des calculs.

TABLEAU I.

MÉLANGES	T° K	$p_{(O_2)}$ (mm de Hg)	τ (s)	$\log \frac{T}{\tau p_{(O_2)}}$	ε_1	$\frac{15\,800}{T}$	$\log k$	ε_2	$k \cdot 10^{-14}$	ε_3	$k = 23,3 \cdot 10^{12}$ $(mm^{-1} \cdot s^{-1})$ ε'
	$\pm 2^\circ C$	$\pm 0,5$	$\pm 0,2$			$\pm 0,02$					
0,75 S 6,98 %	1192	137	6,4	0,132	0,016	13,26	13,39	0,036	0,246	0,020	—
	1199	121	5,8	0,234	0,017	13,18	13,41	0,037	0,257	0,023	0,5 %
	1208	109	5,2	0,329	0,019	13,08	13,41	0,039	0,257	0,024	—
	1211	111	4,8	0,357	0,020	13,05	13,41	0,040	0,257	0,025	—
	1221	101	4,4	0,440	0,022	12,94	13,38	0,042	0,240	0,024	—
1 S 9,09 %	1170	140	12	1,838	0,009	13,50	13,34	0,029	0,219	0,015	—
	1183	119	10,2	1,987	0,010	13,36	13,35	0,030	0,224	0,016	—
	1197	99,5	8	0,176	0,013	13,20	13,38	0,032	0,240	0,018	—
	1199	99,5	7,8	0,190	0,013	13,18	13,37	0,033	0,235	0,019	—
	1210	90	7	0,283	0,015	13,06	13,34	0,035	0,219	0,018	—
	1212	88	7	0,296	0,015	13,03	13,33	0,035	0,214	0,018	0,5 %
1,5 S 13,05 %	1151	121	25,5	1,572	0,006	13,73	13,30	0,026	0,200	0,011	9,5 %
	1160	105	24	1,664	0,006	13,62	13,28	0,026	0,191	0,011	14 %
	1167	99	21,5	1,740	0,006	13,53	13,27	0,026	0,186	0,012	15 %
	1177	88	17	1,898	0,009	13,42	13,32	0,029	0,209	0,013	4,7 %
	1189	72	14,6	0,056	0,010	13,28	13,34	0,030	0,219	0,015	—
	1203	65	11	0,228	0,012	13,13	13,36	0,032	0,229	0,018	—
	1215	57	9,5	0,351	0,013	13,01	13,36	0,033	0,229	0,018	—
	1218	56	9	0,382	0,013	12,97	13,35	0,033	0,224	0,018	—

On observe une très bonne vérification de nos hypothèses. On note cependant une déviation à la loi linéaire pour les points expérimentaux relatifs à des valeurs de τ supérieures à environ quinze secondes (mélange 1,5 S, 13,05 % de cyanogène). Cette déviation s'explique par le fait que l'identification de la vitesse moyenne et de la vitesse réelle initiale de la réaction cyanogène-oxygène doit être d'autant mieux réalisée que la vitesse moyenne est plus grande, ce qui a lieu pour les retards les plus faibles, c'est-à-dire pour les températures les plus hautes. Si l'on excepte ces points aberrants réduits aux quatre points expérimentaux de basse température du mélange 1,5 S, on obtient pour la détermination de E les valeurs suivantes des pentes ME/R des droites tracées :

Mélange 0,75 S (6,98 %) : $\simeq 16\,000$.

Mélange 1 S (9,09 %) : $\simeq 15\,700$.

Mélange 1,5 S (13,05 %) : $\simeq 15\,700$.

En fait, compte tenu du calcul d'erreur reporté sur le tableau I, les points expérimentaux peuvent être considérés sur une même droite de pente 15 800.

On en déduit la valeur de l'énergie d'activation E :

$$E \simeq 72,4 \text{ kcal/mole}$$

c. Calcul de la constante de vitesse k .

La détermination de cette constante s'opère à l'aide de la relation [4] dans laquelle k reste seul indéterminé. L'ensemble des calculs numériques et des marges d'erreurs est reporté sur le tableau I.

Sur la figure 21 sont exposés les résultats obtenus avec leurs marges d'erreur absolue. L'axe des abscisses est celui des températures d'expérience et l'axe des ordonnées celui des valeurs de k obtenues.

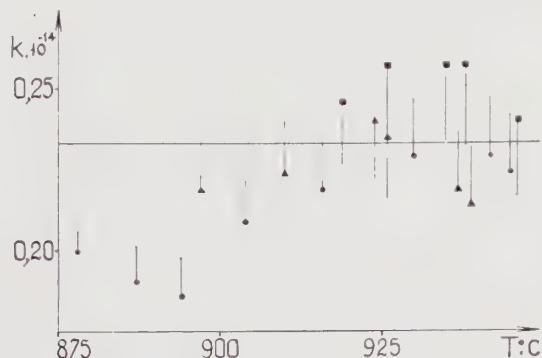


FIG. 21.

Nous pouvons ainsi déterminer graphiquement la valeur la plus compatible avec l'ensemble de nos déterminations. On retrouve encore ici l'exception faite pour les points expérimentaux du mélange 1,5 S (13,05 %), correspondant aux températures inférieures.

La valeur : $k \simeq 23,3 \cdot 10^{12} \text{ mm}^{-1}/\text{s}$

semble la plus probable.

Sur le tableau I sont reportées les limites d'erreurs relatives minima correspondant aux différentes déterminations par rapport à la

valeur choisie. Excepté les valeurs aberrantes déjà signalées pour le mélange 1,5 S (13,05 %), les déterminations sont d'une remarquable correspondance.

Remarque.

La constante de vitesse de la réaction cyanogène-oxygène est donnée en (millimètres de mercure)⁻¹ par seconde : unités qui ont été employées dans l'ensemble de l'étude. La méconnaissance du volume exact de la partie réactionnelle totale de l'enceinte de réaction ne nous permet pas de la fournir comme il est d'usage en (mole/litre)⁻¹ • (minute)⁻¹.

Conclusion.

A l'aide des hypothèses qui se sont trouvées vérifiées au cours de cette étude, nous avons pu définir les constantes caractéristiques de la réaction cyanogène-oxygène (réaction primaire d'oxydation), par une méthode nouvelle.

La vitesse de cette réaction se formule ainsi, en millimètres de mercure par seconde :

$$V = 23,3 \cdot 10^{12} \cdot p_{(\text{C}_2\text{N}_2)/T} \cdot p_{(\text{O}_2)/T} \cdot e^{-72400/RT}$$

Le phénomène des flammes à longs retards est présent dans la combustion de nombreux composés, en particulier les hydrocarbures. Si le processus d'inhibition est le même, la méthode que nous avons employée devrait permettre de définir certaines étapes de ces réactions particulièrement complexes.

Récemment, WINNING (49), GRAY et LEE (50) ont signalé la présence de flammes à longs retards dans la combustion de l'hydrazine. Le processus responsable du phénomène est apparu le même que celui que nous avons montré sauf, bien entendu, le combustible de la flamme à long retard qui est, dans le cas de l'hydrazine, l'hydrogène. GRAY a montré que l'hydrazine est l'inhibiteur de la combustion vive de l'hydrogène. Dans ces conditions, il serait sans doute possible, si les vitesses limites

sont suffisamment grandes, d'appliquer encore la méthode des flammes à longs retards à la détermination des caractéristiques de la vitesse de la combustion de l'hydrazine.

CHAPITRE V

DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES DES LIMITES D'EXPLOSION DES MÉLANGES DE CYANOGENE ET D'OXYGENE

I. LA RESTRICTION DE L'ÉTUDE DES MÉLANGES CYANOGENE-OXYGENE LE PHÉNOMÈNE DE DÉTONATION

Il est bien connu que les mélanges de combustible et d'oxygène présentent fréquemment le phénomène de détonation. Sans entrer dans le détail de ce phénomène dont l'étude n'a pas été envisagée ici, nous dirons qu'il consiste, par opposition à la déflagration : propagation d'une flamme à faible vitesse (quelques mètres par seconde), en une propagation de flamme à très grande vitesse (plusieurs kilomètres par seconde) : flamme s'accompagnant d'une onde de choc (onde de haute pression).

La combustion explosive du cyanogène se produisant en général avec un très faible retard, l'étude des mélanges cyanogène-oxygène détonants n'est plus possible : l'onde de choc, par sa vitesse, remonte dans l'appareil (réserves secondaires et canalisations) dans un temps inférieur à celui nécessaire à la fermeture du robinet d'introduction. Ce retour de flamme s'accompagne d'une destruction extrêmement violente de la partie de l'appareil qui en est le siège.

La détonation des mélanges de cyanogène et d'oxygène a été étudiée par BERTHELOT et VIEILLE (51), DIXON (52) et CAMPBELL (53). D'après ces études, il apparaît que le phénomène de détonation ne se produit que pour certaines concentrations des mélanges de cyanogène et d'oxygène. Les mélanges de concentrations voisines du mélange 2 stœchiométrique sont les plus violentes. DIXON fournit les vitesses de propagation suivantes :

Mélange 2/3 S (25 % de cyanogène) $V = 2\ 110$ m/s.

Mélange 1 S (33,3 % de cyanogène) $V = 2\ 321$ m/s.

Mélange 2 S (50 % de cyanogène) $V = 2\ 728$ m/s.

Le mélange 2 S est noté comme étant le plus rapide. Nous observons à ce propos qu'il correspond au rapport optimum cyanogène-oxygène dans la réaction primaire de combustion telle que nous l'avons déterminée. Cependant, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de limites bien définies pour le phénomène de détonation des mélanges de cyanogène et d'oxygène.

II. DÉTERMINATION DES LIMITES D'EXPLOSION DES MÉLANGES DE CYANOGENE ET D'OXYGENE

En conséquence, nous avons procédé à partir des mélanges très riches dont nous avons progressivement abaissé la concentration en cyanogène. Notons ici que, pour les mélanges cyanogène-oxygène, la stœchiométrie ou richesse des mélanges est exacte.

Partant du mélange 14 S (87,5 % en cyanogène), nous avons successivement étudié les mélanges 10 S (83,33 %), 8 S (80 %), 7 S (77,8 %) et 5 S (71,5 %). Nous nous sommes arrêté à ce dernier mélange pour lequel les explosions devenaient très violentes, surtout pour les hautes pressions, avec retours de flamme dans les canalisations extérieures au four.

Les courbes limites d'explosion obtenues sont représentées sur la figure 22 selon les conventions d'axes habituelles. Nous observons sur ce graphique que le mélange 14 S (87,5 %) qui correspondait pour les mélanges cyanogène-air à la limite inférieure d'auto-inflammation du cyanogène dans l'air, se situe, dans le cas des mélanges cyanogène-oxygène, parmi les mélanges déterminant l'incurvation, vers les hautes concentrations en cyanogène, de la limite d'auto-inflammation du cyanogène dans l'oxygène (mélanges du type 4^e groupe des mélanges cyanogène-air).

Les déterminations des limites d'explosion des mélanges de cyanogène et d'oxygène sont analogues à celles des mélanges de cyanogène et d'air. En particulier : la précision et la reproductibilité des limites et les retards des flammes observées sont entièrement comparables.

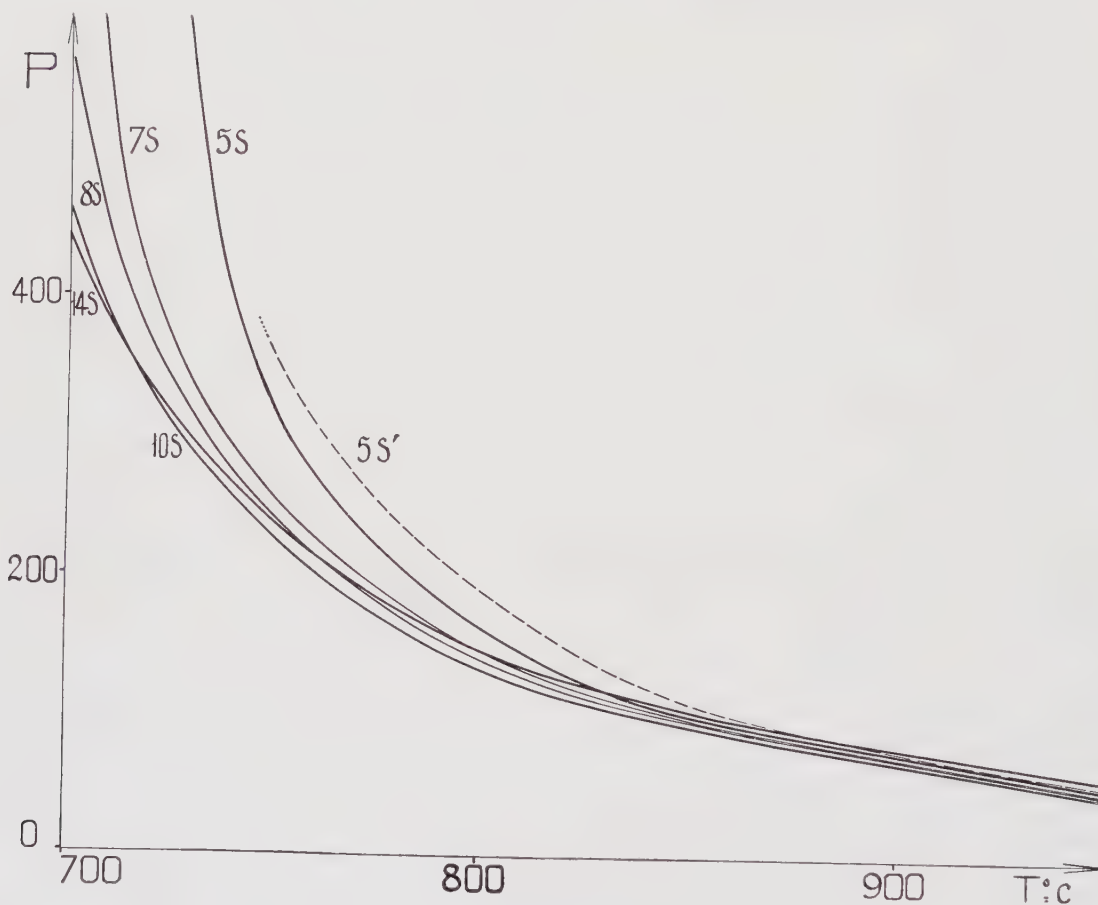


FIG. 22.

Notons enfin que les limites d'explosion des mélanges de cyanogène et d'oxygène paraissent se situer à des pressions inférieures à celles que l'on peut déduire des courbes limites des mélanges de cyanogène et d'air par soustraction de la pression partielle d'azote. Nous avons représenté en ligne interrompue sur la figure 22 la courbe limite d'explosion (théorique) du mélange 5 S (71,5 %) obtenue de cette façon. Cette différence de situation entre courbes déduite et réelle semble augmenter pour les mélanges de concentrations inférieures en cyanogène : c'est ainsi que, pour un point expérimental situé au-dessous de la limite théorique d'explosion du mélange cyanogène-oxygène 2 S (50 %), nous avons obtenu la détonation d'un mélange cyanogène-oxygène stœchiométrique (33,3 %).

III. OBSERVATIONS EXPERIMENTALES ET CONCLUSIONS

L'étude des mélanges de cyanogène et d'oxygène fait apparaître une correspondance nette entre les mélanges cyanogène-air et les mélanges cyanogène-oxygène si on les compare à stœchiométrie ou richesse égales. L'influence du rapport des concentrations du cyanogène et de l'oxygène, que nous avons montrée très importante sinon déterminante dans le processus réactionnel de combustion du cyanogène, se trouve donc confirmée ici.

Ainsi, les mélanges cyanogène-oxygène de concentrations inférieures ou égales à celle du mélange 7 S (77,8 %) présentent une combustion explosive à flamme blanche. Les mélanges cyanogène-oxygène de concentrations supérieures ou égales à celle du mélange 8 S (80 %) présentent une combustion explosive à flamme violette.

La transition de couleur de flamme, dont nous avons vu le sens du point de vue réactionnel, se retrouve donc, comme pour les mélanges cyanogène-air, sur l'intervalle de concentrations 7 S-8 S. Ce fait confirme le rôle de diluant chimiquement inerte de l'azote sur la réaction cyanogène-oxygène.

Nous avons constaté cependant que l'on ne pouvait pas déduire directement, à richesses égales, les courbes limites d'explosion cyanogène-oxygène des courbes limites obtenues avec l'air (selon l'hypothèse de la vitesse critique, constante, d'explosion d'un mélange donné).

La force des combustions explosives (flammes) observées nous est apparue, d'autre part, beaucoup plus importante pour les mélanges cyanogène-oxygène que pour les mélanges cyanogène-air. La flamme blanche, déjà très éclairante et rapide pour le mélange 7 S (77,8 %), devient extrêmement brillante et brutale pour le mélange 5 S (71,5 %). En outre, à l'apparition d'une flamme blanche dans un mélange cyanogène-oxygène correspond, sauf pour les plus hautes températures, la production consécutive, plus ou moins dense, de brouillard de carbone. L'influence de la température sur le phénomène joue probablement par les plus faibles quantités de réactifs nécessaires au déclenchement de l'explosion.

Rappelons que les mélanges cyanogène-air à flammes blanches ne présentent le phénomène d'apparition de carbone aux limites d'explosion que dans un domaine réduit de concentrations (2 S à 3 S). Le domaine de concentrations beaucoup plus étendu, dans le cas des mélanges cyanogène-oxygène, est en rapport avec la force plus marquée des explosions observées. Ces faits confirment les hypothèses que nous avons faites concernant ce phénomène.

L'apparition de carbone, jamais observée pour les mélanges cyanogène-air à flammes violettes, a pu même être observée pour le mélange cyanogène-oxygène 8 S (80 %), à flamme violette, dans des conditions expérimentales d'ailleurs nettement supérieures à celles de la limite d'explosion. Les flammes violettes des mélanges de cyanogène et d'oxygène paraissent donc subir aussi le renforcement noté pour les flammes blanches. Cependant, aux limites, ces flammes demeurent très calmes.

La suppression de l'azote des mélanges de cyanogène et d'air a donc pour conséquence de favoriser l'initiation de la réaction explosive et de favoriser l'explosion ; pour une quantité moindre de mélange explosif, l'explosion est beaucoup plus intense.

L'azote, bien que ne participant pas chimiquement à la réaction, joue donc un rôle « retardateur » sur la réaction de combustion du cyanogène. Nous verrons dans la deuxième partie de ce mémoire l'interprétation qu'il est possible de fournir de ce phénomène.

Remarque.

Si l'on excepte les observations particulières que nous venons d'exposer, la combustion des mélanges de cyanogène et d'oxygène reste très semblable à celles des mélanges de cyanogène et d'air. En particulier, le phénomène des flammes à longs retards et les enregistrements des réactions lentes que nous avons pu étudier partiellement, ne donnent lieu à aucune observation nouvelle.

DEUXIÈME PARTIE

INFLUENCE DES FACTEURS PHYSIQUES SUR LA RÉACTION DE COMBUSTION DU CYANOGENÈ

Cette deuxième partie du mémoire s'introduit normalement à la suite des remarques que nous avons faites sur le rôle d'un facteur non réactionnel : l'azote, sur la réaction de combustion du cyanogène. De ce point de vue, l'azote est considéré comme un facteur physique de la réaction.

Nous envisagerons successivement comme facteurs physiques de la réaction étudiée :

- 1) les facteurs en phase gazeuse ou homogènes : nous étudierons l'influence comparée de gaz non réactifs : l'azote, l'argon, l'hélium ;
- 2) les facteurs hétérogènes, c'est-à-dire les parois, limitant le milieu réactionnel par leurs dimensions et par leur nature.

L'étude de la réaction de combustion du cyanogène que nous avons faite jusqu'à présent nous a permis d'en dégager les deux étapes réactionnelles et de préciser l'interaction des deux réactions responsables de la combustion : par leurs aspects consécutifs et compétitifs d'une part, et par l'action inhibitrice du cyanogène sur la réaction de combustion de l'oxyde de carbone d'autre part. Nous avons enfin déterminé les constantes caractéristiques de la vitesse de la réaction principale de la combustion explosive du cyanogène.

Ces résultats sont macroscopiques : entendons par là qu'ils expliquent les phénomènes observés et qu'ils fournissent des relations raisonnées entre les facteurs numériques expérimentaux mais qu'ils n'indiquent pas le caractère intime de la combustion : le processus réactionnel.

L'étude des facteurs physiques de la réaction doit nous permettre de préciser les caractères, tout au moins prépondérants, de ce processus, en particulier ceux qui concernent l'initiation de la réaction primaire : homogène ou hétérogène, et le déclenchement de la combustion explosive : en chaîne ou thermique.

CHAPITRE PREMIER

INFLUENCE DES GAZ CHIMIQUEMENT INERTES SUR LA RÉACTION DE COMBUSTION
DU CYANOGENÈ

L'influence d'un gaz chimiquement inerte sur une réaction en phase gazeuse n'est pas constante. Alors que la dilution d'un mélange de gaz réactifs par un gaz inerte devrait s'accompagner d'une diminution de la vitesse de réaction (dispersion thermique accrue par suite des collisions entre particules « chaudes » et molécules du gaz inerte et abaissement du facteur de probabilité de rencontres entre particules réactives), un effet opposé a été souvent observé (37).

La théorie des réactions en chaînes a permis d'interpréter cette influence « promotrice » de la dilution de la façon suivante : les parois des récipients de réaction jouent généralement un rôle inhibiteur sur la réaction homogène en chaînes, la probabilité de « destruction » des « centres actifs » sur les parois est grande. L'introduction d'un gaz inerte dans le mélange a pour effet de diminuer la diffusion des « centres actifs » vers les parois et, par suite, de favoriser la réaction de ces centres actifs en phase homogène, donc d'accroître la vitesse de la réaction.

L'action « retardatrice » de la dilution d'un mélange gazeux réactif par un gaz chimiquement inerte s'interprète par contre de façon classique, par les effets même de la dilution, selon la théorie thermique.

Sans toutefois affirmer le processus réactionnel, en chaînes ou thermique, d'une réaction par l'influence de la dilution des mélanges réactionnels par un gaz inerte, nous pourrions cependant en définir le caractère prépondérant à l'aide de ce critère.

ÉTUDE COMPARÉE DE L'INFLUENCE DE L'AZOTE, L'ARGON ET L'HÉLIUM
SUR LA COMBUSTION EXPLOSIVE DU CYANOGENÈ

La pluralité des facteurs qui interviennent dans une réaction de combustion nous a conduit à faire une étude comparée de l'action des diluants chimiquement inertes sur la réaction de combustion du cyanogène.

L'étude de la réaction cyanogène-air a montré que l'azote ne joue aucun rôle chimique dans la réaction. Nous avons donc comparé, sur cette réaction, les influences respectives de l'azote et de deux gaz dont l'inertie chimique est connue : l'hélium et l'argon. L'étude (54) a porté sur les limites d'explosion et a été conduite de la façon suivante : ayant déterminé les limites d'explosion de divers mélanges de cyanogène et d'air, nous avons opéré sur des mélanges de concentration et de richesse égales dans lesquels l'azote, considéré avec l'oxygène comme seuls constituants de l'air, était remplacé par une quantité égale d'argon ou d'hélium.

Nous avons ainsi étudié successivement les mélanges : stœchiométrique (9,09 % de cyanogène), 1,5 S (13,05 %), 2 S (16,6 %), 5 S (33,3 %) et 10 S (50 %).

Les mélanges de concentration et de richesse égales, ne différant que par la nature du gaz inerte, seront appelés « équivalents » dans la suite de l'étude.

1. Résultats expérimentaux.

Dans le but de rendre plus aisée la lecture des graphiques, nous avons représenté sur les figures 23 et 24 les courbes limites d'explosion obtenues. Les conventions d'axes sont habituelles. Sur la figure 23

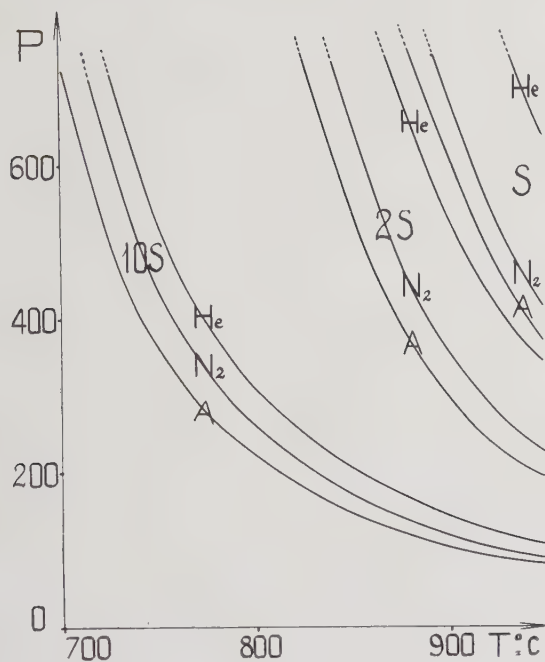


FIG. 23.

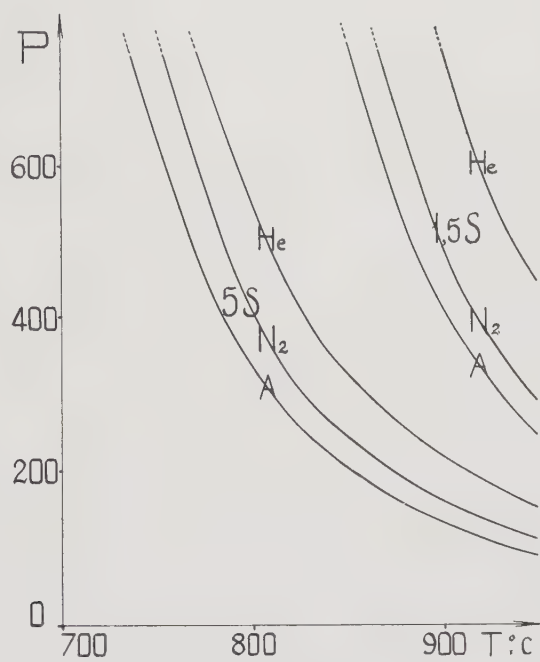


FIG. 24.

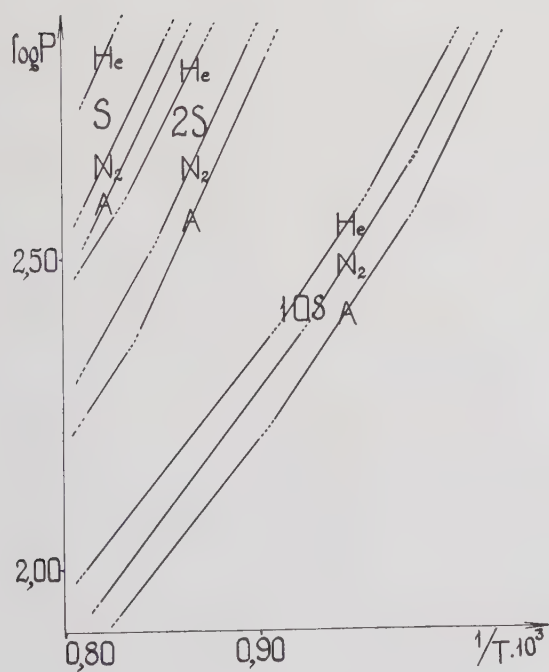


FIG. 23 bis.

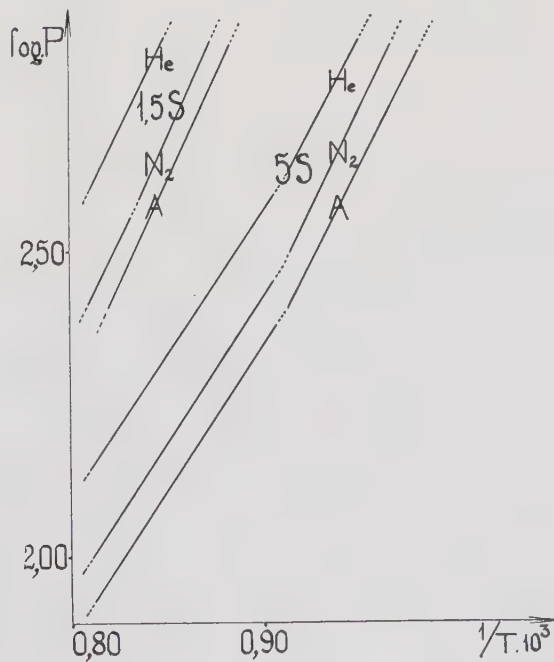


FIG. 24 bis.

sont représentées les courbes limites des mélanges équivalents 1 S, 2 S et 10 S. Sur la figure 24 sont représentées les courbes relatives aux mélanges 1,5 S et 5 S. Nous avons indiqué par les symboles chimiques des gaz inertes ajoutés, les courbes limites correspondant à ces gaz.

Pour des mélanges équivalents :

— la détermination des limites d'explosion est identique ; en particulier, la précision et la reproductibilité des essais pour les mélanges à l'argon et à l'hélium sont entièrement comparables à celles des mélanges équivalents cyanogène-air ;

— les retards à l'apparition des flammes sont du même ordre de grandeur ;

— la couleur des flammes et la zone de transition de couleur sont les mêmes ;

— les courbes limites d'explosion se situent, d'une façon générale, pour chaque groupe de mélanges dans l'ordre suivant des pressions croissantes : courbes limites de l'argon, de l'azote, de l'hélium ;

— les écarts séparant les courbes limites d'explosion semblent varier en sens inverse de la concentration du cyanogène des mélanges ;

— la force d'explosion est, aux limites, variable pour un même groupe de mélanges équivalents : elle est toujours nettement plus importante pour le mélange à l'argon. Mais si l'on compare cette puissance explosive dans des conditions identiques (température et pression), il ressort immédiatement que la violence des réactions explosives décroît d'une manière très importante du mélange à l'argon au mélange à l'hélium.

Cette décroissance apparaît même pour certains mélanges aux limites d'explosion. C'est ainsi que, pour les mélanges équivalents 5 S (33,3 %), on observe pour le mélange à l'argon des flammes très fortes, brillantes, suivies immédiatement de l'apparition de brouillard de carbone. Pour le mélange à l'azote, nous avons vu que les flammes à la limite d'explosion se produisent sans apparition de fumée mais qu'en pénétrant dans le domaine d'explosion, on obtenait la production de carbone. Pour le mélange à l'hélium dont la limite se situe encore au-dessus de celle de l'azote, par conséquent bien supérieure à celle du mélange à l'argon, on obtient des flammes blanches sans fumée.

Nous avons vérifié, pour ces mélanges, l'application de la loi d'ARRHENIUS selon l'expression :

$$\log P = \frac{A}{T} + B$$

à concentration constante dans laquelle, rappelons-le, la constante A est homothétique du rapport E/n de l'énergie d'activation globale d'une réaction à l'ordre global de cette réaction.

Nous avons porté sur les figures 23 *bis* et 24 *bis* les courbes représentatives de cette relation appliquée aux différents groupes de mélanges équivalents étudiés, en correspondance aux courbes limites d'explosion précédemment définies.

Nous observons sur ces figures un parallélisme très approché des droites représentatives pour chaque groupe de mélanges équivalents. Il apparaît donc, compte tenu de la similitude des mélanges équivalents, que la réaction globale de combustion est très sensiblement la même pour ces mélanges.

La situation relative des courbes limites d'explosion des mélanges équivalents varie dans le même sens que les conductivités thermiques des gaz inertes de dilution :

On observe toujours dans le sens des pressions décroissantes :

<i>Courbe</i>	<i>Conductivité thermique (cal/cm/s/degré C)</i>
à l'hélium	de l'hélium = $34,3 \cdot 10^{-5}$
à l'azote	de l'azote = $5,81 \cdot 10^{-5}$
à l'argon	de l'argon = $3,89 \cdot 10^{-5}$

2. Interprétation des résultats obtenus.

L'influence purement physique des gaz diluants sur la réaction cyanogène-oxygène jointe à l'observation des variations des limites d'explosion selon le gaz inerte ajouté nous a conduit à considérer la réaction de combustion du cyanogène du point de vue thermique.

Selon la théorie thermique, l'explosion se produit dans un milieu réactionnel lorsque l'énergie calorifique dégagée par la réaction n'est plus totalement évacuée à l'extérieur du milieu par transfert thermique (convection, conductivité thermique, etc.). La relation traduisant la limite d'explosion thermique est donc la suivante :

$$VQ = K (T - T_0) \quad [7]$$

dans laquelle :

- V est la vitesse de la réaction,
- Q la chaleur de réaction,
- T la température du milieu réactionnel,
- T₀ la température des parois de la chambre à réaction,
- K une fonction de « transfert d'énergie ».

a. La fonction de transfert d'énergie.

Selon cette relation, la fonction K a la forme d'une conductivité thermique (cal/cm/s/degré C). FRANK-KAMENETZKY (55) a appliqué une telle conception dans l'étude des réactions suivantes : décompositions de l'azométhane, du nitrate de méthyle et de l'oxyde nitreux. Les résultats sont acceptables, encore que l'auteur ait utilisé comme valeurs de conductivité thermique la valeur uniforme de $1 \cdot 10^{-4}$ cal/cm/s/degré C. Remarquons que l'étude d'une décomposition d'un corps permet la connaissance exacte de la conductivité thermique du composé étudié.

En appliquant la même conception à l'oxydation de l'hydrogène sulfuré, les résultats sont beaucoup moins satisfaisants. Notons d'ailleurs que la publication ne fournit pas la conductivité thermique du mélange gazeux.

Nous ne pensons pas que l'on puisse identifier la fonction de transfert d'énergie à la conductivité thermique du mélange gazeux en turbulence. Les conditions de définition d'une conductivité thermique ne sont pas réalisées dans un tel milieu.

Cependant le transfert d'énergie calorifique reste sans doute fonction de cette conductivité thermique. Considérons un gaz de conductivité thermique λ , contenu dans une enceinte. Au repos, ce gaz accomplit un certain transfert d'énergie : λ cal/cm/s/degré C. Si ce gaz est mis en circulation, le transfert d'énergie du milieu gazeux aux parois sera, en première approximation, fonction de la quantité de matière gazeuse venant au contact des parois. Cette quantité est, à température constante, proportionnelle à la pression du mélange gazeux présent dans l'enceinte.

La fonction de transfert est alors de la forme :

$$K = P\lambda$$

où :

- λ est la conductivité du gaz ou du mélange gazeux,
- P la pression du gaz ou du mélange gazeux.
- Relation que nous avons utilisée dans la suite de notre étude.

b. La conductivité thermique résultante d'un mélange gazeux.

La conductivité thermique d'un mélange gazeux est en général une fonction complexe des concentrations et des conductivités thermiques des composants du mélange.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de relation valable pour ce calcul. On relève, en dehors de la relation déduite de la théorie cinétique des gaz, qui ne s'applique que fort mal (56), diverses formules faisant intervenir, selon les applications effectuées, des coefficients correctifs.

Cette détermination de la conductivité thermique résultante des mélanges ternaires que nous avons étudiés est encore rendue plus difficile par suite, d'une part, de nos connaissances restreintes sur les propriétés du gaz combustible utilisé : le cyanogène (la conductivité thermique de ce gaz n'a été déterminée, pour la première fois, qu'en 1952) ; et, d'autre part, de notre ignorance à peu près totale des lois de la variation de la conductivité thermique des gaz avec la température aux températures où se situent nos expériences.

Dans ces conditions, compte tenu de la nature de comparaison de notre étude sur l'influence des gaz diluants, nous nous sommes proposé la relation suivante, empirique, de calcul de la conductivité thermique résultante des mélanges gazeux :

$$\lambda_r = \frac{\sum C_i \rho_i \lambda_i}{\sum C_i \rho_i} \quad [8]$$

dans laquelle λ_r est la conductivité thermique résultante du mélange et C_i , ρ_i et λ_i respectivement la concentration, la masse spécifique et la conductivité thermique (T. P. N.) du composant i du mélange.

Cette formule appelle deux remarques :

1) C'est une relation massique. Rappelons que, d'après la théorie cinétique des gaz, la conductivité thermique est de la forme :

$$\lambda \sim \eta \cdot C_v$$

produit de la viscosité du gaz par sa chaleur spécifique à volume constant. En régime turbulent, le facteur principal de transfert d'énergie calorifique nous semble être la chaleur spécifique dont la formule de dimensions appelle la relation massique.

2) La relation ne tient pas compte des variations de la conductivité thermique avec la température. Cette lacune, qu'il nous a été impossible d'éviter, se trouve sans doute très atténuée par l'utilisation, en comparaison, à température constante, que nous avons faite de la relation thermique.

c. Application de la relation de la théorie thermique.

La relation [7] devient dans les conditions précédentes :

$$VQ = P\lambda_r (T - T_0)$$

La formule globale de la vitesse d'une réaction de combustion est :

$$V = k \cdot \left(\frac{P}{T} \right)^n \cdot \left(\exp. - \frac{E}{RT} \right)$$

Nos comparaisons s'effectuant à température constante la relation [7] devient .

$$k \left(\exp. - \frac{E}{RT} \right) P^n Q = P\lambda_r (T - T_0)$$

Nous avons simplifié cette relation à l'aide des remarques suivantes :

1) Nous avons vérifié que, pour des mélanges équivalents, le processus de combustion est le même. Par suite la constante de vitesse et la chaleur de réaction peuvent être considérées les mêmes, à température constante, pour ces mélanges. L'ordre n , constant, sera déterminé dans l'étude.

2) L'augmentation de température ($T - T_0$), sensiblement homogène dans tout le milieu réactionnel par suite de la très forte turbulence y régnant, peut être considérée constante, à température constante, pour des mélanges équivalents.

Les travaux de TODES (57) sur l'explosion thermique ont en effet montré que l'accroissement maximum de température, avant l'explosion, est de l'ordre de RT_0^2/E .

Après simplification, la relation de comparaison devient :

$$P^{(n-1)} = \lambda_r \quad [9]$$

applicable, à températures constantes, aux mélanges équivalents,

Remarque : La relation [9] fait intervenir au moment de l'explosion la conductivité thermique résultante du mélange gazeux frais. Les retards, très faibles, observés à l'apparition des explosions permettent de considérer, en accord avec la théorie, qu'au moment de l'explosion, le mélange gazeux n'est encore que très peu modifié.

TABLEAU II.

GAZ		CYANOGENE	OXYGENE	AZOTE	ARGON	HÉLIUM
ρ		2,34	1,43	1,25	1,78	0,179
$\lambda \cdot 10^5$		3,45	5,83	5,81	3,89	34,30
MÉLANGES		S-9,09 %	1,5 S-13,05 %	2 S-16,66 %	5 S-33,33 %	10 S-50 %
$\lambda_r \cdot 10^5$	ARGON...	4,14	4,10	4,06	3,91	3,78
	AZOTE...	5,46	5,31	5,18	4,69	4,29
	HÉLIUM..	10,96	9,84	9,02	6,59	5,27

TABLEAU III.

MÉLANGES	S-9,09 %	1,5 S-13,05 %	2 S-16,66 %	5 S-33,33 %	10 S-50 %
$(n-1)$	1,75	1,51	1,39	1,06	0,95
$d(n-1)/(n-1)$	---	2,3 %	2,4 %	1,9 %	3,8 %
$T^\circ C$	930-950	900-950	870-950	770-950	720-950

Données numériques. Nous avons reporté sur le tableau II les données numériques (T. P. N.) utilisées dans nos calculs. La détermination expérimentale des conductivités thermiques des gaz révélant des marges d'erreurs importantes, nous avons considéré les valeurs numériques les plus couramment admises (58).

La détermination de la conductivité thermique du cyanogène a été effectuée récemment par ANDRUSSOW (59).

d. Application de la relation de comparaison. Résultats expérimentaux.

Nous avons appliqué la relation [9] sous sa forme logarithmique :

$$(n - 1) \log P = \log \lambda_r \quad [10]$$

Sur la figure 25 ont été portées : en abscisse les valeurs des logarithmes des pressions critiques d'explosion, en ordonnée les valeurs des logarithmes des conductivités thermiques résultantes.

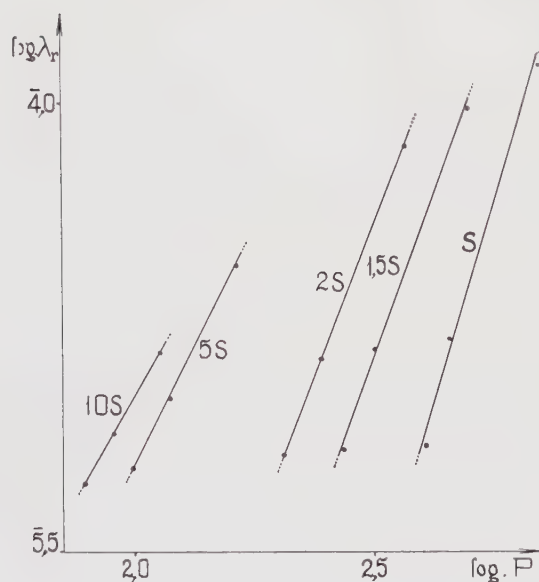


FIG. 25.

La relation [10] se vérifie parfaitement dans tout le domaine des températures. On obtient pour chaque groupe de mélanges équivalents une famille de droites parallèles quelle que soit la température.

Dans le but de faciliter la lecture du graphique, nous n'avons représenté que l'application de la relation aux différents groupes de mélanges équivalents pour la température de 940° C.

Sur le tableau III sont reportées les valeurs moyennes des pentes des différentes familles de droites obtenues avec les écarts relatifs moyens observés, en correspondance avec les domaines de températures étudiés. Les valeurs des ordres globaux de réaction se déduisent des valeurs des pentes obtenues.

Conclusions.

Cette étude comparative montre qu'il est possible de rendre compte des variations des limites

d'explosion des mélanges de cyanogène, d'oxygène et d'un gaz chimiquement inerte par la seule variation, toutes choses égales d'ailleurs, de ce que nous avons nommé la fonction de transfert d'énergie calorifique.

De ce point de vue, la réaction de combustion du cyanogène apparaît de caractère thermique prépondérant.

Remarque : L'ordre n global de la réaction de combustion du cyanogène apparaît, à concentration constante du mélange réactionnel, indépendant de la température et de la pression. La concentration et, par suite, le rapport cyanogène/oxygène des mélanges semblent être déterminants du processus réactionnel global. Nous retrouvons ici une des conclusions à laquelle nous a précédemment conduit l'étude de la réaction lente de combustion du cyanogène.

CHAPITRE II

INFLUENCE DES FACTEURS PHYSIQUES HÉTÉROGÈNES SUR LA RÉACTION DE COMBUSTION DU CYANOGENÈ

Les facteurs physiques hétérogènes, intervenant dans la combustion du cyanogène, sont constitués par la chambre de réaction, nécessaire à l'étude, mais dont la présence est susceptible de perturber la réaction observée.

Nous avons tenté de maintenir constants ces facteurs au cours des étapes successives de notre travail en conservant toujours le même pyromètre que nous avons défini :

- 1) par ses dimensions : cylindre de 30 mm de diamètre et de 125 mm de longueur,
- 2) par sa nature : silice fondue transparente.

Ayant déterminé dans ces conditions, l'influence des facteurs chimiques (réactifs) et physiques homogènes (diluants) de la réaction cyanogène-oxygène, l'étude des facteurs hétérogènes de la combustion peut maintenant être envisagée.

Nous considérerons successivement l'influence des dimensions et l'influence de la nature de la chambre d'explosion.

I. INFLUENCE DIMENSIONNELLE DE LA CHAMBRE DE RÉACTION

Le « pyromètre » utilisé pour toutes les études que nous avons décrites, a été remplacé par un pyromètre de nature identique : silice fondue transparente, que nous définirons comme suit : cylindre de 20 mm de diamètre et de 125 mm de longueur.

Cette nouvelle chambre de réaction a été placée dans le four dans des conditions identiques à celles de la chambre de 30 mm de diamètre.

L'étude comparative, toutes choses égales d'ailleurs, de l'influence dimensionnelle de la chambre de réaction a porté sur les limites d'explosion des mélanges gazeux.

Nous avons ainsi déterminé avec le nouveau pyromètre (P_{20}) les limites d'explosion des mélanges suivants :

- mélange 2 S (16,66 %) : cyanogène-oxygène-azote (cyanogène-air),
- mélange 5 S (33,33 %) : cyanogène-oxygène-argon,
- mélange 8 S (80 %) : cyanogène-oxygène,
- mélange 10 S (50 %) : cyanogène-oxygène-azote (cyanogène-air) dont nous connaissons les limites d'explosion obtenues avec le pyromètre de 30 mm de diamètre (P_{30}).

1. Résultats expérimentaux.

Les observations expérimentales se résument en deux points :

Les limites d'explosion obtenues avec P_{20} sont régulièrement situées à des pressions supérieures à celles des limites d'explosion obtenues avec P_{30} .

En dehors de cette variation, les caractères des déterminations des limites d'explosion sont identiques, pour un même mélange, pour les deux chambres de réaction.

La présentation des résultats selon les courbes limites d'explosion offre peu d'intérêt. Nous lui préférons la présentation suivant la relation vérifiant la loi d'ARRHÉNIUS :

$$\log P = \frac{A}{T} + B$$

Cette relation se vérifie en effet dans la réaction de combustion du cyanogène pour tous les mélanges gazeux que nous avons étudiés.

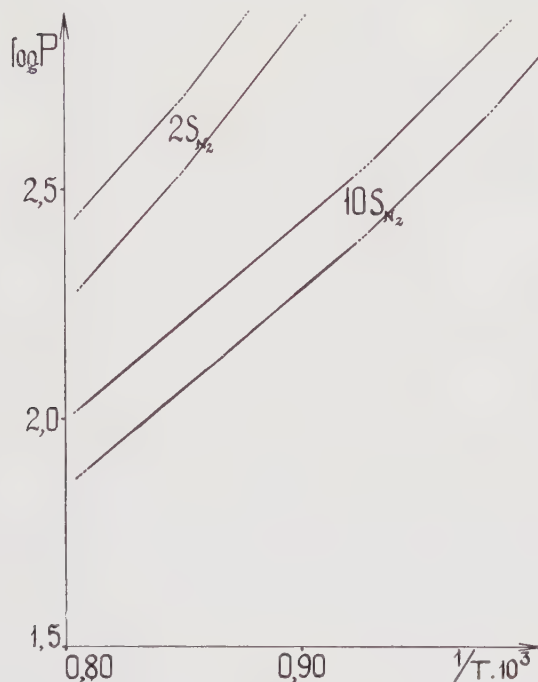


FIG. 26.

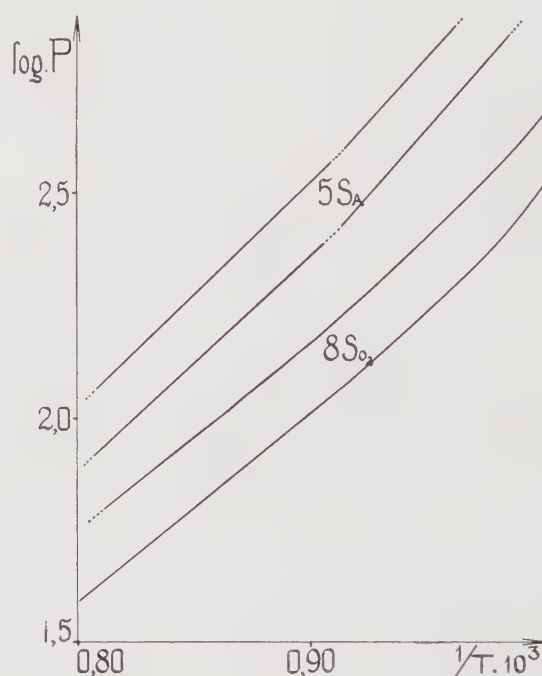


FIG. 27.

Afin d'éviter la confusion des courbes, nous avons représenté, sur la figure 26, les droites vérifiant la relation logarithmique, pour chaque pyromètre, des mélanges gazeux 2 S (16,66 %) et 10 S (50 %) cyanogène-air ; sur la figure 27, les droites correspondant aux mélanges 5 S (33,33 %) cyanogène-oxygène-argon et 8 S (80 %) cyanogène-oxygène. (Nous remarquerons, pour ce dernier mélange, que le changement de pente des droites représentatives se produit sur un grand domaine de températures).

TABLEAU IV.

MÉLANGES	2 S _{N₂}	5 S _A	8 S _{O₂}	10 S _{N₂}
P ₃₀ /P ₂₀	0,69	0,68	0,69	0,70
$\frac{E}{n}$	1 000	3 000	2 000	2 000
T° C	870-950	770-950	750-950	760-950

(Nous remarquerons, pour ce dernier mélange, que le changement de pente des droites représentatives se produit sur un grand domaine de températures).

On peut constater sur ces graphiques un parallélisme constant entre les droites représentatives obtenues pour chaque mélange. La pente des droites étant une valeur homothétique du rapport E/n de l'énergie d'activation globale à l'ordre global de la réaction, il s'ensuit que le

processus réactionnel n'est pas modifié par le changement des dimensions de la chambre de réaction.

Le parallélisme des droites obtenues pour chaque mélange entraîne la constance du rapport des pressions d'explosion déterminées avec chacun des deux pyromètres sur ces mélanges.

Nous avons calculé ces rapports pour chacun des mélanges étudiés. Sur le tableau IV figurent les moyennes calculées pour chaque mélange et l'écart relatif maximum observé sur le domaine de températures correspondant.

On observe la constance des rapports obtenus. Nous prendrons comme valeur moyenne :

$$\frac{P_{30}}{P_{20}} \simeq 0,69$$

La variable de cette étude étant le diamètre des chambres à réaction utilisées, il vient immédiatement :

$$\frac{d_{30}}{d_{20}} \simeq 0,66$$

Conclusion.

Dans le cas d'une réaction en chaînes avec rupture prépondérante des chaînes sur les parois, SEMENOFF (37) a montré que les pressions limites p d'explosion correspondant à deux diamètres d de récipients, par ailleurs identiques, devaient vérifier l'expression : $dp = \text{Cte}$.

Mais la vérification de cette relation, effective pour la réaction de combustion du cyanogène, ne prouve pas le processus en chaînes de la réaction étudiée. La théorie thermique prévoit, en effet, une relation de même forme que nous préciserons dans la discussion générale.

II. INFLUENCE DE LA NATURE DE LA CHAMBRE DE RÉACTION

Cette étude s'effectue parfois par remplacement de la chambre de réaction par une autre chambre identique en dimensions mais de nature chimique différente (silice, pyrex, etc.). Plus généralement, on modifie totalement ou partiellement les parois internes de l'enceinte réactionnelle par dépôts de composés solides à l'intérieur de l'enceinte.

C'est PEASE (60) qui, en 1929, étudie pour la première fois l'action du chlorure de potassium sur une réaction en phase gazeuse (l'oxydation du propane). Longtemps ce sel est resté le type de l'inhibiteur hétérogène de cette classe de réactions.

On a montré depuis que de nombreux composés jouent, à des degrés divers, le même rôle que le chlorure de potassium. Sans vouloir fournir ici une bibliographie complète sur ce sujet qui dépasse de beaucoup le cadre de ce travail d'application, nous citerons les travaux de WARREN et EGERTON (61) sur la réaction hydrogène-oxygène et ceux de BROATCH, EWAN et TIPPER (62) sur la réaction cyclopropane-oxygène. Ces auteurs ont montré que le chlorure de potassium n'apparaît pas, pour ces réactions, un inhibiteur particulièrement actif. Utilisant divers composés, ils les ont classés par ordre d'efficacité décroissante.

Nous donnons le classement de WARREN.

Ordre d'efficacité (unités arbitraires)	Composés
I 000	KOH, NaOH, C, MnCl_2 , Al_2O_3 , PbO ...
100	KCl, Pyrex (lavage alcalin)...
I	B_2O_3 , Pyrex (lavage acide)...

L'utilisation des hautes températures nécessaires à l'étude de la combustion du cyanogène ne nous a pas permis l'emploi de l'inhibiteur classique, le chlorure de potassium, par suite de la tension de vapeur de ce sel à ces températures (de l'ordre de quelques millimètres de mercure vers 900° C).

WARREN (63) étudiant l'inflammation spontanée de l'oxyde de carbone utilise l'alumine qui se révèle un inhibiteur actif de cette réaction en chaînes. Nous avons choisi ce composé qui présente l'avantage de posséder une tension de vapeur pratiquement nulle (de l'ordre de 10^{-9} mm de mercure) aux températures où s'effectuent nos expériences.

Désirant toujours opérer par variation d'un seul paramètre réactionnel, nous avons utilisé le pyromètre de grand diamètre (30 mm) qui nous a servi durant toute notre étude, en le « poudrant » intérieurement d'alumine (bayerite calcinée ayant subi un recuit prolongé à 900° C) (64).

Le produit, en poudre fine, fut soufflé dans le tube de réaction et réparti régulièrement sur toute la surface intérieure. La fraction de poudre en excès (non répartie) fut évacuée. Dans ces conditions, les dimensions géométriques de la chambre de réaction sont demeurées pratiquement identiques ; seule la nature de sa paroi est partiellement modifiée.

L'étude de l'influence de cette modification de la chambre de réaction a porté sur la comparaison des limites d'explosion obtenues, pour un même mélange, avant et après introduction de l'alumine dans le pyromètre de 30 mm de diamètre. Les mélanges suivants ont été étudiés :

- mélange 1 S (9,09 %) : cyanogène-oxygène-azote (cyanogène-air) ;
- mélange 2 S (16,66 %) : cyanogène-oxygène-azote (cyanogène-air) ;
- mélange 1,5 S (13,05 %) : cyanogène-oxygène-argon ;
- mélange 5 S (33,33 %) : cyanogène-oxygène-argon.

Quelques observations ont, en outre, été effectuées sur le phénomène des flammes à longs retards présenté par les mélanges 1 S (9,09 %) azote et 1,5 S (13,05 %) argon.

Résultats expérimentaux.

a. Limites d'explosion (flammes normales).

Les déterminations expérimentales des limites d'explosion, en présence d'alumine, appellent les remarques suivantes :

- 1) La précision et la reproductibilité des déterminations sont nettement inférieures à celles obtenues avec le pyromètre non traité ; en particulier, vers les basses températures d'expérience (inférieures à 850° C), elles peuvent atteindre ± 10 mm de mercure. Ces basses températures correspondant aux pressions supérieures d'introduction des mélanges gazeux, nous pensons que l'imprécision et l'irreproductibilité observées sont dues, tout au moins en partie, au fait suivant : les violentes turbulences causées par les introductions des mélanges gazeux sous hautes pressions décollent des parois une partie de la poudre d'alumine qui s'accumule ensuite à la partie inférieure du pyromètre puis subit une dispersion partielle lors des introductions ultérieures sous hautes pressions.
- 2) Cependant un « lavage » à l'oxygène de la chambre à réaction tend à diminuer l'imprécision notée précédemment en favorisant la réaction explosive.
- 3) Les retards des flammes normales aux limites d'explosion, ainsi que la puissance des explosions ne semblent pas modifiés par la présence d'alumine.
- 4) Les limites d'explosion sont nettement abaissées par la présence d'alumine.

Les courbes limites obtenues pour chaque mélange étudié avant et après l'introduction d'alumine dans la chambre d'explosion sont représentées, selon la relation logarithmique

$$\log P = \frac{A}{T} + B$$

sur la figure 28 pour les mélanges 1 S (9,09 %) air et 2 S (16,66 %) air et sur la figure 29 pour les mélanges 1,5 S (13,05 %) argon et 5 S (33,33 %) argon.

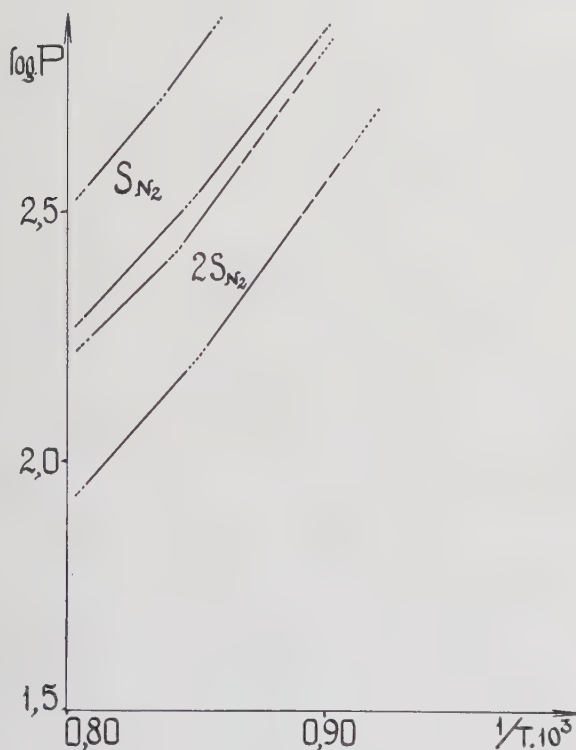


FIG. 28.

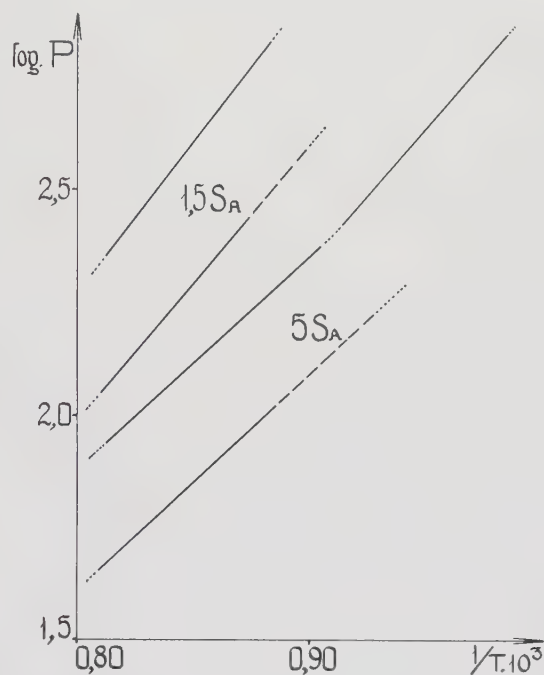


FIG. 29.

Les droites figuratives de chaque mélange présentent un parallélisme approché. Le rapport E/n (pente de ces droites) de l'énergie d'activation globale à l'ordre global de la réaction n'apparaît donc pas perturbé par la présence d'alumine :

TABLEAU V.

MÉLANGES	S_{N_2}	1,5 S_A	2 S_{N_2}	5 S_A
P'_{30}/P_{30}	0,45	0,48	0,47	0,55
$\bar{\epsilon}'$	4,4 %	4,8 %	3,2 %	1,2 %
T° C	900-950	850-950	850-950	820-950

on peut admettre en conséquence que la réaction n'est pas modifiée notablement dans son mécanisme mais que celui-ci est globalement accéléré par la présence de l'alumine.

La constance du rapport des pressions d'explosion d'un même mélange dans les deux conditions expérimentales, qui se déduit du parallélisme des droites figuratives de la relation logarithmique précédente, se vérifie à nouveau

pour les mélanges que nous avons étudiés. Nous avons porté sur le tableau V les valeurs moyennes obtenues pour chacun des mélanges ainsi que l'écart relatif maximum observé sur le domaine des températures correspondant.

Si la constance du rapport se vérifie encore d'une façon assez précise pour chacun des mélanges, elle ne paraît plus être commune aux différents mélanges étudiés. Nous n'attacherons pas cependant une signification particulière à ces chiffres en raison de l'imprécision marquée des déterminations des limites d'explosion en présence d'alumine.

b. Flamme à longs retards.

Pour les mélanges stœchiométrique (9,09 %) air et 1,5 S (13,05 %) argon, nous avons observé, au-dessous des limites d'explosion normale, le phénomène des flammes à longs retards.

L'influence de l'alumine sur ce phénomène apparaît par les remarques suivantes :

1) La variation des retards au passage de la limite d'explosion normale, marquée par une discontinuité accusée avec le pyromètre non traité (voir chapitre II), est beaucoup plus faible en présence d'alumine, notamment pour les hautes températures où une quasi-continuité est obtenue.

2) Les retards présentés par les flammes à longs retards sont, d'une façon générale, beaucoup plus faibles en présence d'alumine.

3) La reproductibilité des observations expérimentales, excellente avec le pyromètre non traité, est nettement moins bonne en présence d'alumine.

TABLEAU VI.

S _{N₂} 9,09 % 935° C	P (mm Hg)	τ_p	$\tau_{p'1}$	$\tau_{p'2}$
	220	(F. N. à 478 mm)	$< 0,5$ (F. N.)	$< 0,5$ (F. N.)
	218	14,5	1,0	1,0
	202	15,5	1,3	1,2
	183	17,6	1,6	1,0
	149	19,2	2,1	1,2
	120	22,5	2,4	1,0
	100	25,6	3,0	1,2

4) Cette reproductibilité est totalement annulée par « lavages » à l'oxygène, entre les essais, de la chambre de réaction traitée à l'alumine. Il apparaît même alors que le processus réactionnel est profondément modifié. Rappelons qu'en l'absence d'alumine, ces « lavages » ne présentent aucune influence sur les retards observés.

Le tableau VI illustre ces quelques remarques. Il est relatif au mélange 1 S (9,09 %) air à 935° C. Nous avons porté, de gauche à droite : la pression du mélange gazeux en millimètres de mercure,

les retards, en secondes, de la flamme normale ou à long retard observée :

dans le pyromètre non traité : τ_p

dans le pyromètre traité à l'alumine,

sans « lavage » à l'oxygène : $\tau_{p'1}$

avec « lavages » à l'oxygène (entre les essais) : $\tau_{p'2}$

La variation, sensiblement nulle, des retards des flammes à longs retards dans le cas du pyromètre traité à l'alumine et « lavé » à l'oxygène entre les essais, correspond à une réaction d'ordre nul, c'est-à-dire à une réaction entièrement hétérogène.

Une étude plus complète du processus hétérogène (catalytique) de la réaction demande une méthode mieux adaptée et surtout une connaissance approfondie des caractères physiques et chimiques des composés utilisés. Aussi avons-nous limité cette étude à ces quelques observations qui suffisent à prouver le caractère partiellement hétérogène de la réaction de combustion du cyanogène.

Conclusion.

L'alumine qui a été reconnue comme un inhibiteur hétérogène actif de réactions en chaînes carac-

térisées (hydrogène-oxygène, et oxyde de carbone-oxygène) apparaît, dans le cas de la réaction cyanogène-oxygène, comme un promoteur hétérogène.

Il est difficile d'expliquer cette action par l'inhibition d'une des réactions en compétition : en l'occurrence, la réaction d'oxydation lente de l'oxyde de carbone. Nous avons vu, en effet que le processus global de la réaction de combustion du cyanogène ne semble pas modifié.

D'autre part, déduire de cette influence que la réaction n'est pas en chaînes ne correspond pas à l'action, non pas indifférente mais promotrice de l'alumine.

En conséquence, nous avons interprété ces faits de la façon suivante : la réaction de combustion du cyanogène est une réaction partiellement hétérogène. Ce caractère hétérogène se manifeste par une réaction d'initiation qui n'implique pas le processus d'oxydation de la réaction globale mais dont la vitesse est déterminante de celle de cette réaction.

Si l'on considère la particularité de ce phénomène pour une réaction d'oxydation (la réaction cyanogène-oxygène), on est amené à penser que la réaction primaire hétérogène est la dissociation catalytique du cyanogène.

L'hétérogénéité quasi totale de la réaction observée lors des « lavages » à l'oxygène peut alors s'interpréter comme étant due à une adsorption suivie d'une désorption incomplète de l'oxygène sur l'alumine. La dissociation, sur l'alumine, du cyanogène introduit ultérieurement dans un mélange est alors suivie immédiatement d'une réaction entre les radicaux résultant de la dissociation et l'oxygène adsorbé. La conséquence en est une réaction fortement localisée sur l'alumine : réaction quasi-hétérogène.

DISCUSSION GÉNÉRALE

Les étapes successives de notre étude de la combustion du cyanogène ont mis en évidence la simplicité relative de ce phénomène d'oxydation.

La réaction cyanogène-oxygène apparaît univoque, en ce sens que son évolution propre ne présente pas de discontinuité telle qu'une réaction de basse température s'apparentant à un phénomène de flamme froide (ce dernier phénomène compris comme une réaction autocatalytique due à l'accumulation d'un produit de réaction intermédiaire de stabilité relative). La réaction, de haute température, croît régulièrement avec celle-ci.

Cependant la réaction de combustion n'est pas unique. Conduisant à l'apparition d'un produit de combustion combustible : l'oxyde de carbone, elle se complique d'une réaction secondaire d'oxydation de ce composé, compétitive, vis-à-vis de l'oxygène, de la réaction primaire. Enfin, un phénomène particulier d'inhibition relative de la réaction secondaire par le cyanogène se manifeste par l'observation d'une combustion vive, identifiée à la réaction secondaire, se produisant avec de longs délais (flammes à longs retards).

L'étude des conditions thermiques d'explosion a fait apparaître, d'autre part, le caractère thermique prépondérant de la réaction cyanogène-oxygène.

C'est par cet aspect de la manifestation de la réaction globale de combustion que nous débiterons notre tentative d'interprétation cohérente du phénomène dont nous nous sommes fixé l'étude.

Nous considérerons successivement :

la réaction explosive thermique ;

le processus réactionnel général de la combustion du cyanogène ;

les réactions élémentaires et le caractère inhibiteur du cyanogène sur la réaction de combustion de l'oxyde de carbone.

I. LA RÉACTION EXPLOSIVE THERMIQUE

Selon la théorie thermique de l'explosion (65), une explosion se produit lorsque l'équilibre entre la chaleur dégagée par la réaction et la chaleur évacuée vers l'extérieur du milieu réactionnel n'est plus réalisé. A partir de cet instant, la température du milieu s'élève, ce qui entraîne, d'après l'expression de la loi d'ARRHÉNIUS, l'augmentation exponentielle de la vitesse de la réaction. Nous avons déjà cité la relation la plus simple exprimant la limite d'explosion :

$$VQ = K(T - T_0) \quad [7]$$

dans laquelle :

V est la vitesse de la réaction,

Q la chaleur de réaction,

K une fonction de transfert d'énergie thermique,

$(T - T_0)$ la différence des températures en deux points entre lesquels s'effectue le transfert d'énergie thermique.

Les difficultés de développement et d'utilisation de cette relation résident dans la connaissance des lois de la cinétique de la réaction et surtout de la fonction de transfert d'énergie.

Des développements mathématiques de la théorie thermique ont été établis par SEMENOFF (6), TODES (66), ALLEN, RICE et CAMPBELL (67) (68) et par FRANK-KAMENETZKY (55).

1. Formulation de la théorie thermique.

Soit un milieu gazeux réactif placé dans un récipient à une température (des parois) T_0 .

La réaction dégage de la chaleur au sein du milieu. Cette énergie est dissipée vers l'extérieur par transfert thermique (conductivité, convection, etc.). TODES (57) admet l'existence d'un gradient thermique dans le milieu réactionnel. Avec RICE et ALLEN, nous pensons plutôt que, par suite des turbulences dues à l'introduction et des mouvements de convection dans le récipient réactionnel, la quasi-totalité du mélange gazeux se trouve à une température uniforme. Soit T cette température moyenne. Posons $T - T_0 = \Delta T$, la différence de température entre le milieu gazeux et les parois.

La vitesse de la production d'énergie au sein du milieu réactionnel est, pour une réaction monomoléculaire :

$$Q = knv \quad [11]$$

dans laquelle :

k est la constante de vitesse globale ($k = A \exp. - E/RT$),

n le nombre de molécules par unité de volume,

v le volume du récipient de réaction.

La variation de n dans le temps (consommation du réactif) est de la forme :

$$n = n_0 e^{-kt}$$

dans laquelle :

n_0 est la quantité de réactif initial (par unité de volume),

t le temps.

La vitesse de dissipation de l'énergie est d'autre part :

$$K = a \cdot \Delta T \quad [12]$$

dans laquelle a est la surface du récipient.

La différence entre [11] et [12], divisée par la capacité calorifique moyenne du gaz C, fournit la vitesse du changement de température du milieu réactionnel :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{QA v n_0}{C} \cdot e^{-E/R(T_0 + \Delta T)} \cdot e^{-kt} - \frac{a K}{C} \Delta T \quad [13]$$

Posant :

$$\tau = \frac{QA v n_0}{C} t = \frac{B}{C} t,$$

l'expression [13] prend la forme :

$$\frac{dT}{d\tau} = \exp. \left(-\frac{E}{R(T_0 + \Delta T)} - \frac{k C \tau}{B} \right) - \frac{a K}{B} \Delta T \quad [14]$$

Équation différentielle de la variation de la température du milieu dans le temps.

Discussion

La vitesse de la réaction et la température du milieu étant liées, on exprimera que la réaction est explosive en disant que la vitesse de variation de la température du milieu s'accroît rapidement. Nous pouvons alors discuter sur la relation [14] :

L'allure de la courbe représentative $(\Delta T, t)$ dépendra beaucoup de la valeur de $\frac{a K}{B}$.

Si $\frac{a K}{B}$ est grand, c'est-à-dire si la fonction de transfert d'énergie est élevée (forte conductivité thermique du milieu réactionnel), si la chambre de réaction est petite (rapport surface/volume élevé), si la quantité de réactif est petite (basse pression du mélange gazeux), la courbe représentative aura une pente de valeur positive finie à l'instant initial, mais cette pente décroîtra lorsque ΔT croîtra et tendra rapidement vers zéro : la réaction est lente.

Si $\frac{a K}{B}$ est petit, c'est-à-dire si la fonction de transfert d'énergie est faible (faible conductivité thermique du milieu gazeux), si la chambre de réaction est grande, si la quantité de réactif est élevée, la courbe représentative n'aura pas de pente nulle avant l'accroissement du terme exponentiel qui fournira ensuite une augmentation très rapide, d'ordre supérieur, à l'affaiblissement provenant du terme $\frac{a K}{B} \Delta T$: la réaction est explosive.

Limite d'explosion.

Si les périodes d'induction sont courtes, ce qui est généralement le cas, nous pouvons négliger le terme exponentiel en $-k \tau$ (terme de correction concernant la consommation de réactif avant l'explosion) et nous avons alors, à la limite d'explosion, « l'état stationnaire de température ΔT_s ».

Dans ces conditions, l'équation [14] devient :

$$\exp. - \frac{E}{R(T_0 + \Delta T_s)} - \Delta T_s \cdot \frac{a K}{B} \quad [15]$$

Exprimons les vitesses égales de variation en dérivant les deux parties ; il vient :

$$\left[\frac{E}{R(T_0 + \Delta T_s)^2} \right] \exp. - \frac{E}{R(T_0 + \Delta T_s)} = \frac{a K}{B} \quad [16]$$

en combinant [15] et [16] nous obtenons :

$$\Delta T_s = \frac{R(T_0 + \Delta T_s)^2}{E} \approx \frac{R T_0^2}{E}$$

évaluation de l'augmentation de température à la limite d'explosion. En reportant cette valeur dans [15] et en faisant l'approximation :

$$(1 + RT_0/E)^{-1} \approx 1 - RT_0/E$$

Nous obtenons :

$$\exp. \left(1 - \frac{E}{RT_0} \right) = \frac{a KR}{BE} T_0^2 \quad [17]$$

équation des conditions critiques d'explosion.

En remplaçant B par sa valeur $QA v n_0$, en exprimant n_0 en fonction de la pression du réactif : $n_0 = \frac{P}{T_0}$ et en prenant les logarithmes décimaux des deux membres de l'équation [17], nous obtenons :

$$\log \frac{P}{T_0^2} = \frac{ME}{R} \cdot \frac{1}{T_0} + \log \frac{a KR}{QA v E}$$

Équation reliant la pression critique d'explosion à la température initiale de réaction.

2. Applications.

a. Vérification de la loi d'ARRHÉNIUS.

Cette équation exprime la loi d'ARRHÉNIUS : le terme en $1/T^2$ de la pression présente peu d'importance en général par suite de l'application de la relation à des domaines restreints de températures.

Pour une réaction bimoléculaire d'ordre 2 telle que la réaction primaire cyanogène-oxygène, la relation s'écrit, aux constantes de concentration près :

$$\log \frac{P^2}{T^2} = \frac{ME}{R} \cdot \frac{1}{T} + \log \frac{a KR}{QA v E}$$

et pour une réaction complexe d'ordre global n et d'énergie d'activation globale E :

$$\log \frac{P^n}{T^{(2+n)}} = \frac{ME}{R} \cdot \frac{1}{T} + \log \frac{a KR}{QA v E}$$

Toutes ces relations permettent le calcul de l'énergie d'activation d'une réaction, connaissant l'ordre de cette réaction.

b. Influence des paramètres expérimentaux.

1) Influence des gaz diluants chimiquement inertes.

L'observation de cette dernière relation vérifie notre étude de l'influence des gaz inertes. Pour des mélanges réactionnels équivalents (E et n constants) et toutes choses égales d'ailleurs excepté la fonction de transfert d'énergie thermique, nous obtenons la relation :

$$n \log P = \log K$$

Relation que nous avons vérifiée en posant la fonction de transfert d'énergie :

$$K = P\lambda$$

2) Influence des dimensions de la chambre de réaction.

Toutes choses égales d'ailleurs excepté le rapport a/v de la surface au volume du récipient de réaction, nous obtenons la relation :

$$\log P = \log \frac{a}{v}$$

d'où l'expression :

$$P \cdot \frac{v}{a} = \text{Cte}$$

Le rapport des pressions critiques d'explosion obtenues, pour un même mélange et à une même température, dans des récipients de nature identique, est égal au rapport surface/volume des récipients :

Nous avons utilisé deux pyromètres de silice transparente dont les dimensions étaient respectivement :

Longueur 125 mm, diamètre 30 mm pour le pyromètre (P_{30}).

Longueur 125 mm, diamètre 20 mm pour le pyromètre (P_{20}).

Les dimensions du premier pyromètre fournissent les valeurs suivantes, CGS :

surface : 132,0 volume : 88,4

le second les valeurs :

surface : 84,8 volume : 39,3

Le rapport surface/volume de ces deux récipients est le suivant :

$$\frac{P_{30}}{P_{20}} = \frac{1,49}{2,16} = 0,69$$

Rappelons la valeur moyenne obtenue, dans notre étude de l'influence dimensionnelle de la chambre de réaction, du rapport des pressions d'explosion :

$$\frac{P_{30}}{P_{20}} = 0,69$$

La comparaison, acceptable, de ce dernier rapport avec celui des diamètres des récipients (0,66) apparaît beaucoup plus étroite selon la théorie thermique si l'on rappelle que les valeurs extrêmes obtenues pour le rapport P_{30}/P_{20} se situaient à 0,68 et 0,71.

II. LE PROCESSUS RÉACTIONNEL GÉNÉRAL DE LA COMBUSTION DU CYANOGENE

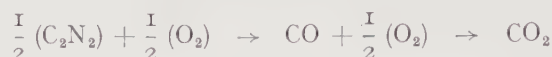
1. Les réactions en présence. La variation de l'ordre global de la réaction.

L'étude de l'influence des gaz chimiquement inertes sur la réaction nous a permis de définir des ordres réactionnels globaux. Ces ordres se sont révélés quasi indépendants des conditions de température et de pression mais liés, de façon étroite, à la concentration des mélanges gazeux.

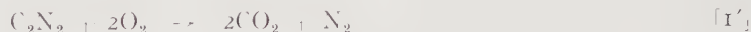
Les réactions présentes dans le mélange réactionnel étant la combustion du cyanogène en oxyde de carbone et la combustion de l'oxyde de carbone en anhydride carbonique, l'ordre apparent de la réaction globale est, en fait, le reflet des contributions respectives des deux réactions (d'ordres apparemment différents) à la réaction globale.

Afin de pouvoir exprimer, en fonction des concentrations des réactifs initiaux, cyanogène et oxygène, la contribution de la réaction secondaire, nous avons adopté la convention suivante : ne faisant aucune distinction entre les molécules d'oxyde de carbone présentes dans le mélange, nous admettons qu'une molécule d'oxyde de carbone qui réagit avec l'oxygène pour donner de l'anhydride carbonique vient d'être produite immédiatement par la réaction cyanogène-oxygène.

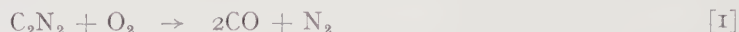
Nous pouvons traduire la filiation totale des deux réactions par le schéma suivant :



C'est écrire la réaction globale :



On peut affecter une vitesse V_3 à cette réaction globale : c'est la vitesse d'apparition de l'anhydride carbonique dans le mélange. Soit V_2 la vitesse de la réaction primaire, d'ordre 2, d'oxydation du cyanogène en oxyde de carbone :



Selon les vitesses respectives de ces deux réactions, apparemment d'ordres différents, la réaction globale sera d'ordre intermédiaire entre les ordres des réactions en présence.

Cependant, l'étude de l'influence de la nature du récipient réactionnel a montré que le processus global de la réaction ne semble pas modifié qualitativement, bien que subissant une accélération marquée. Il nous faut donc admettre, ou bien que les réactions [I] et [I'] subissent des accélérations proportionnelles, ou bien que leurs vitesses respectives ne sont pas déterminantes de la vitesse globale de la réaction. La première suggestion n'est guère vraisemblable, surtout si l'on se rappelle l'action inhibitrice de l'alumine sur la réaction oxyde de carbone-oxygène, montrée par WARREN (63).

C'est ainsi que la présente étude conduit à la conclusion que le cyanogène doit subir une dissociation activée sur les parois du récipient.

Si l'on admet que la vitesse de dissociation du cyanogène est inférieure aux vitesses des réactions d'oxydation, la conservation du processus global de réaction noté si souvent s'explique simplement par le caractère consécutif et compétitif des deux réactions d'oxydation.

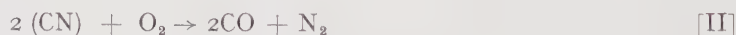
Le schéma réactionnel apparaît donc le suivant :

— Dissociation du cyanogène :

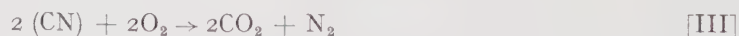


vitesse $V_1 \ll V_2$ et V_3 ,

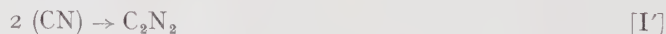
— Oxydation du cyanogène :



— Oxydation de l'oxyde de carbone selon la réaction conventionnelle :



De plus nous devons admettre la recombinaison possible des radicaux cyanogène formés :



réaction radicalaire de vitesse $V_1' \gg V_1$.

Trois possibilités réactionnelles existent donc pour un radical cyanogène formé :

a) Se combiner avec un autre radical pour redonner du cyanogène : réaction ne dépendant que de la concentration en radicaux cyanogène du milieu gazeux.

La vitesse de cette réaction est de la forme :

$$V_1' \sim k_1 (C_2N_2)$$

dans laquelle k_1 est la constante de vitesse de dissociation du cyanogène et (C_2N_2) la concentration en cyanogène du mélange.

b) Se combiner à l'oxygène pour donner de l'oxyde de carbone.

Réaction bimoléculaire d'ordre 2, de vitesse :

$$V_2 \simeq k_1 (C_2N_2) (O_2)$$

c) Se combiner à l'oxygène selon la réaction globale [III] pour donner de l'anhydride carbonique.

Nous appuyant sur le schéma réactionnel [III] et pour rappeler l'inhibition de cette réaction par le cyanogène, nous lui affectons la vitesse suivante :

$$V_3 \simeq \frac{k_1 (C_2N_2) (O_2)^2}{(C_2N_2)}$$

Considérant les valeurs extrêmes des ordres réactionnels globaux obtenus : (2,75-1,95), nous avons affecté à la réaction [I] l'ordre 1 et à la réaction [III] l'ordre 3. Cette affectation, surtout en ce qui concerne cette dernière réaction, est évidemment empirique. Notons d'ailleurs que l'ordre 3 est ici un ordre complexe.

Dans ces conditions, les contributions aux ordres respectifs 1, 2 et 3 sont les suivantes :

Ordre 1 : c'est la vitesse V_1 .

Ordres 2 et 3 : afin d'exprimer le caractère compétitif des deux réactions d'oxydation, nous avons admis que la contribution à un ordre était proportionnelle à la vitesse de la réaction de cet ordre et inversement proportionnelle à la vitesse de la réaction en compétition. Nous obtenons :

$$\text{Contribution à l'ordre 2 :} \quad \simeq \frac{(C_2N_2)^2 (O_2)}{(C_2N_2) (O_2)^2} \simeq \frac{(C_2N_2)}{(O_2)}$$

$$\text{Contribution à l'ordre 3 :} \quad \simeq \frac{(C_2N_2) (O_2)^2}{(C_2N_2)^2 (O_2)} \simeq \frac{(O_2)}{(C_2N_2)}$$

L'ordre réactionnel global résultant des contributions relatives des trois réactions ci-dessus s'exprime alors selon la relation linéaire :

$$n = \frac{1 (C_2N_2) + 2 \left[\frac{C_2N_2}{O_2} \right] + 3 \left[\frac{O_2}{C_2N_2} \right]}{(C_2N_2) + \left[\frac{C_2N_2}{O_2} \right] + \left[\frac{O_2}{C_2N_2} \right]}$$

relation entre l'ordre global de la réaction présente dans un mélange et la concentration de ce mélange.

La variation de cette fonction est représentée sur la figure 30, sur laquelle nous avons porté, en abscisse, les concentrations en pourcentage de cyanogène et, en ordonnée, les ordres réactionnels globaux correspondants. Le report, sur ce graphique, des ordres réactionnels déterminés expérimentalement (voir chapitre I, 2^e partie) fait apparaître une bonne vérification de la relation proposée.

Remarque.

La totalité des réactions [II] et [III] respectivement aux limites de concentrations est très certainement vraie.

Le minimum de la courbe de variation de l'ordre global correspond à la concentration du mélange (14 S-58,4 %) dont l'auto-inflammation est la plus aisée.

En conséquence, le caractère exact de la réaction [I] n'apparaît pas nettement. En regard de l'empirisme de la relation, on doit considérer le terme de contribution à l'ordre 1 comme un terme de correction.

La relation est, le terme correctif mis à part, une fonction de la richesse des mélanges : terme de concentration dont nous avons montré expérimentalement l'importance.

2. Application de la relation de variation de l'ordre réactionnel global aux mélanges de cyanogène et d'oxygène.

La relation que nous venons de définir doit, sans modification, s'appliquer à la variation de l'ordre réactionnel global des mélanges de cyanogène et d'oxygène. L'écriture est la même mais apparaît ici l'importance du terme correctif : concentration en radicaux cyanogène. Pour des mélanges cyanogène-air et cyanogène-oxygène de même richesse, l'ordre global serait le même (contributions correspondantes égales des réactions en présence) si le terme correctif était absent. Or nous avons constaté qu'il n'y a pas équivalence, au sens que nous avons donné à ce terme dans l'étude de l'influence des gaz inertes, entre mélanges de richesses égales : cyanogène-air et cyanogène-oxygène.

Cependant nous avons vérifié que le domaine de transition de couleur des flammes normales de combustion était le même, en richesse (7 S-8 S), pour les mélanges cyanogène-air et cyanogène-oxygène.

Selon la théorie que nous avons avancée pour expliquer ce fait expérimental, la transition de couleur des flammes devrait correspondre à un certain rapport des contributions respectives des deux réactions de combustion en présence. Cette hypothèse se trouve exprimée par la relation de variation d'ordre.

Nous avons représenté sur la figure 30, courbe II, la variation de l'ordre réactionnel global des mélanges de cyanogène et d'oxygène selon la concentration en cyanogène des mélanges. La courbe, nettement distincte dans cette représentation de celle des variations de l'ordre réactionnel des mélanges de cyanogène et d'air, l'est beaucoup moins si l'on exprime les concentrations par rapport au mélange stoechiométrique (figure 31, courbes I et II). On voit alors réapparaître l'analogie des mélanges réactionnels de richesses égales.

Cependant, les minima des courbes de variation de l'ordre global ne se produisent pas pour la même richesse dans les deux types de mélanges. Voisin de la concentration 14 S (58,4 %) pour les mélanges à l'air, il se produit pour une concentration voisine de 10 S (23,3 %) pour le mélange à l'oxygène. Or ces richesses sont sensiblement celles, respectivement, des mélanges cyanogène-air et cyanogène-oxygène, présentant l'auto-inflammation maximum.

La validité de notre théorie du processus réactionnel global de la combustion du cyanogène doit enfin se manifester dans le phénomène thermique explosif.

Le phénomène de combustion vive du cyanogène se présentant comme l'ensemble de deux réactions de combustion, nous pouvons comparer, du point de vue thermique, deux mélanges : l'un de cyanogène et d'air, l'autre de cyanogène et d'oxygène, à condition qu'ils fournissent des combustions participant également, respectivement des réactions d'oxydation du cyanogène en oxyde de carbone et en anhydride carbonique. Ces mélanges doivent donc être de richesses égales selon nos hypothèses.

Ces mélanges auront cependant des ordres réactionnels légèrement différents en accord avec le processus réactionnel admis (terme correctif). Leurs conductivités thermiques résultantes seront, d'autre part, différentes par suite des concentrations et des conductivités thermiques respectives des composants gazeux.

A des températures égales, nous aurons respectivement les expressions suivantes de la théorie thermique appliquée à des mélanges de richesses égales :

$$n \log P = \log P \lambda_r \quad [18]$$

$$n' \log P' = \log P' \lambda'_r \quad [19]$$

dans lesquelles :

n et n' sont les ordres réactionnels globaux,
 P et P' les pressions limites d'explosion (exprimées en réactifs),
 λ_r et λ'_r les conductivités thermiques résultantes des mélanges cyanogène-air et cyanogène-oxygène.

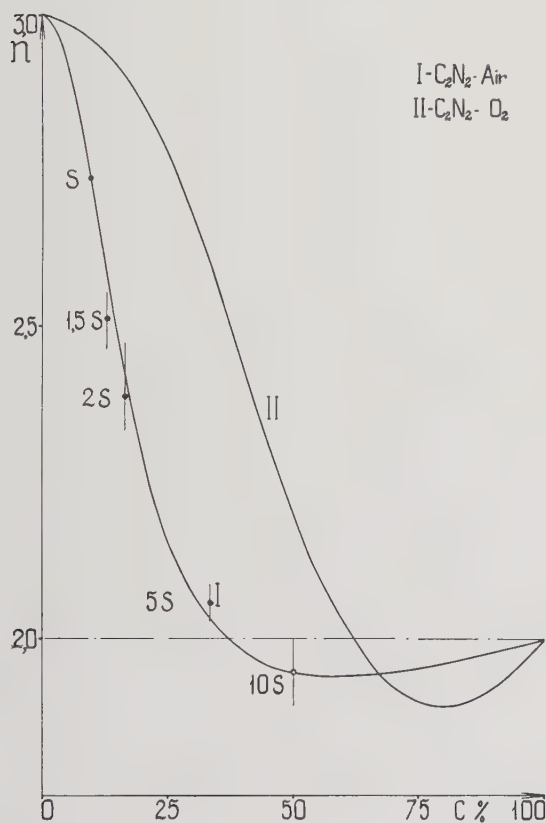


FIG. 30.

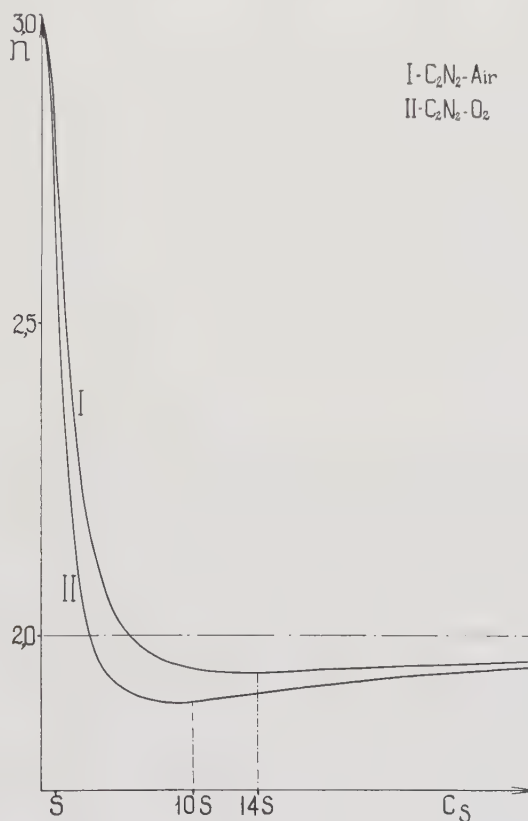


FIG. 31.

On déduit, toutes choses égales d'ailleurs, des relations [18] et [19] :

$$\frac{(n - 1) \log P}{\log \lambda_r} = \frac{(n' - 1) \log P'}{\log \lambda'_r} \quad [20]$$

Relation qui exprime que, pour des réactions de puissances énergétiques égales, les limites d'explosion varient selon la fonction de transfert thermique du milieu réactionnel.

Nous avons vérifié cette relation pour les mélanges cyanogène-oxygène que nous avons étudiés. Ces mélanges, de stœchiométrie exacte, ont été comparés aux mélanges cyanogène-air de même stœchiométrie en nous aidant des courbes limites d'auto-inflammation obtenues pour les mélanges cyanogène-air.

Les ordres réactionnels globaux et les conductivités thermiques résultantes des mélanges ont été déduites des fonctions que nous avons établies au cours de ce travail.

TABLEAU VII.

CONCENTRATIONS S	MÉLANGES CYANOGENE-AIR			MÉLANGES CYANOGENE-OXYGENE		
	% Cyanogène	n	λ_r	% Cyanogène	n	λ_r
5 S	34,45	2,01	4,66	71,5	1,91	3,91
7 S	42,4	1,96	4,46	77,8	1,89	3,80
8 S	45,7	1,95	4,39	80	1,89	3,76
10 S	51,2	1,94	4,26	83,3	1,89	3,71
14 S	59,5	1,94	4,09	87,5	1,91	3,64

Sur le tableau VII sont indiquées les constantes respectives des différents mélanges.

Sur le tableau VIII sont reportées les valeurs à comparer, calculées selon la relation [20], ainsi que l'écart relatif observé sur ces valeurs, pour chacun des groupes de mélanges.

Les températures de référence se répartissent sur tout le domaine des températures où nous avons pu observer les phénomènes explosifs.

L'excellence de cette vérification, tout en justifiant nos hypothèses concernant le schéma réactionnel global de la combustion du cyanogène, affirme à nouveau le caractère thermique de la réaction.

TABLEAU VIII.

MÉLANGES S	750° C			800° C			850° C			900° C			950° C			
	P	$\frac{n \log P}{\log P \lambda}$	ε %	P	$\frac{n \log P}{\log P \lambda}$	ε %	P	$\frac{n \log P}{\log P \lambda}$	ε %	P	$\frac{n \log P}{\log P \lambda}$	ε %	P	$\frac{n \log P}{\log P \lambda}$	ε %	
5 S	Air	357	3,88	0,5	191	3,47	0,7	111	3,11	—	74	2,84	0,4	51	2,59	0,6
	O ₂	320	3,86		165	3,42		104	3,11		68	2,82		46	2,56	
7 S	Air	305	3,65	0,7	174	3,30	0,5	109	2,99	0,8	73	2,74	0,7	51	2,51	0,8
	O ₂	258	3,70		147	3,33		95	3,04		65	2,78		46	2,55	
8 S	Air	284	3,64	0,7	162	3,28	0,6	103	2,99	0,8	71	2,75	0,7	50	2,52	1
	O ₂	243	3,69		141	3,32		93	3,04		64	2,79		46	2,57	
10 S	Air	270	3,65	0,8	159	3,31	0,8	105	3,04	0,8	73	2,80	0,9	52	2,58	1,2
	O ₂	228	3,71		137	3,36		92	3,09		65	2,85		48	2,64	
14 S	Air	278	3,77	1	172	3,44	1,1	116	3,18	1,4	81	2,94	1,8	57	2,70	2,7
	O ₂	237	3,85		148	3,52		104	3,27		76	3,05		57	2,85	

III. LES RÉACTIONS ÉLÉMENTAIRES

Nous ne prétendons pas fournir, dans ce dernier paragraphe de notre mémoire, une théorie chimique du processus élémentaire de la réaction de combustion du cyanogène, mais simplement exposer quelques considérations très simples susceptibles de donner, en accord avec les faits observés, une « image » de ce processus.

1. La dissociation du cyanogène.

Les valeurs que l'on trouve dans la littérature concernant l'énergie de dissociation du cyanogène sont très discordantes.

WHITE (69) donne comme énergie de dissociation du cyanogène $D(C_2N_2) = 142$ kcal/mole. Cette valeur apparaît nettement trop élevée et n'est pas en accord avec les énergies de dissociation des halogénures de cyanogène et certaines données spectroscopiques et photochimiques comme l'indique GOLDFINGER (70). Une valeur de l'ordre de 100 kcal/mole serait, selon cet auteur, plus acceptable. L'énergie de dissociation $D(C_2N_2) = 127$ kcal/mole admise d'après les travaux de HOGNESS et T'SAI (71), par ROBERTSON et PEASE (34) dans l'étude de la réaction cyanogène-hydrogène fournit un résultat cohérent avec l'énergie d'activation déterminée par ces auteurs pour cette réaction : 72 kcal/mole.

LONG (72), tenant compte des énergies de liaison des cyanures alcalins et de l'énergie de formation du radical (CN), déterminée par de nombreuses méthodes, propose pour l'énergie de dissociation du cyanogène $D(C_2N_2) = 114$ kcal/mole. Enfin MAC DOWELL et WARREN (73) fournissent la valeur : $D(C_2N_2) = 112$ kcal/mole à partir de l'énergie de dissociation du cyanure de méthyle. Ces deux dernières évaluations sont en bon accord. COTTREL (74) les indique comme étant les plus probables pour l'énergie de dissociation du cyanogène.

Nous avons admis que, dans la combustion du cyanogène, la réaction de dissociation du cyanogène précède toute réaction d'oxydation et qu'elle détermine la vitesse de réaction de combustion. S'il en est ainsi, l'énergie d'activation de la combustion doit être de l'ordre de l'énergie de dissociation du cyanogène. Or l'énergie d'activation de la réaction cyanogène-oxygène (72,4 kcal/mole) est très inférieure à la valeur admise pour l'énergie de dissociation du cyanogène.

Cependant l'influence de la nature des parois de la chambre de réaction a permis de montrer que la dissociation du cyanogène est hétérogène. Si l'on admet que cette hétérogénéité de la réaction se traduit par une réaction « catalysée », il est alors possible d'expliquer la valeur relativement faible obtenue dans ces conditions comme limite supérieure de l'énergie de dissociation du cyanogène.

Si l'on admet que la vitesse de réaction du radical cyanogène avec l'oxygène est très grande vis-à-vis de la réaction de dissociation du cyanogène (qui détermine la vitesse de la réaction de combustion), on peut se demander si la détermination, que nous avons effectuée, des constantes de la vitesse de la réaction cyanogène-oxygène ne constitue pas, en fait, une évaluation (approchée) des constantes, en particulier de l'énergie d'activation, de la réaction de dissociation catalytique du cyanogène.

A ce propos, l'énergie d'activation obtenue par ROBERTSON et PEASE (34) pour la réaction cyanogène-hydrogène est à reconsidérer. Opérant dans des conditions identiques à celles que nous avons utilisées : méthode statique, chambre de réaction en silice, si, comme ces auteurs l'admettent, la réaction chimique est précédée de la dissociation du cyanogène, il est possible que la vitesse de la réaction cyanogène-hydrogène soit aussi déterminée par la vitesse de dissociation du cyanogène. Cette dissociation étant, comme dans notre cas, hétérogène prépondérante.

Les valeurs identiques : 72 kcal/mole, obtenues par ROBERTSON et PEASE et par nous pour les énergies d'activation de deux réactions chimiques apparemment très différentes (cyanogène-hydrogène ; cyanogène-oxygène) se justifieraient alors simplement.

2. La réaction cyanogène-oxygène.

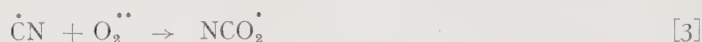
L'ordre 2, bien défini, de cette réaction indique :

1° son caractère homogène,

2° que le composé intermédiaire résulte de l'union de deux radicaux cyanogène et d'une molécule d'oxygène.

Si l'on considère la molécule d'oxygène comme un biradical, la réaction radicalaire entre le radical cyanogène et l'oxygène doit être très rapide (énergie d'activation probablement faible). On voit que, dans ces conditions, la vitesse de la réaction de dissociation du cyanogène peut être déterminante.

La réaction peut s'écrire :



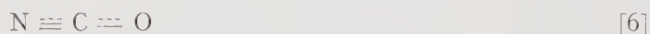
Le composé final est encore un radical dont la réactivité, en présence d'un radical cyanogène, sera à nouveau grande :



Ce dernier composé n'est sans doute pas stable. Nous pouvons avoir une idée de sa destruction par les énergies des différentes liaisons présentes. D'après PAULING, nous obtenons le développement suivant (en kcal/mole) :



qui indique une rupture symétrique probable sur la liaison $-\text{O}-\text{O}-$. L'instabilité des deux fragments n'est pas douteuse et on peut admettre alors un réarrangement électronique quasi instantané à l'intérieur de la molécule, que nous indiquerons par le schéma suivant :



qui doit conduire à la rupture de la liaison $\text{N} \equiv \text{C}$.

Finalement nous obtenons une molécule d'oxyde de carbone et un atome d'azote : ce dernier donnant, selon les conditions expérimentales, des composés oxygénés ou de l'azote moléculaire.

Notons la rapidité probable des étapes de la réaction d'oxydation, en particulier [3], [4] et [6], qui peut expliquer que l'on n'ait pas observé spectrographiquement les composés intermédiaires dans la flamme de combustion du cyanogène (20).

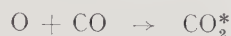
3. L'inhibition par le cyanogène de la réaction oxyde de carbone-oxygène.

Par suite du caractère secondaire de la réaction oxyde de carbone-oxygène dans la combustion du cyanogène, nos observations sur cette réaction ont été restreintes et ne nous permettent actuellement aucune suggestion concernant son processus. Cependant nous avons pu montrer l'inhibition partielle de la réaction de combustion de l'oxyde de carbone par le cyanogène.

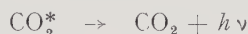
Afin de tenter d'expliquer ce phénomène, rappelons brièvement le mécanisme le plus couramment admis concernant la réaction oxyde de carbone-oxygène.

L'influence de divers facteurs (parois, gaz inertes, humidité, etc.) ont conduit à admettre que la réaction oxyde de carbone-oxygène est une réaction en chaînes. D'autre part, des études spectrographiques ont révélé que la flamme de l'oxyde de carbone émet, dans l'ultraviolet et le visible, des bandes qui ont été attribuées à la molécule d'anhydride carbonique excité CO_2^* (75).

GAYDON (76) admet que la réaction de combustion fait participer l'oxygène atomique. C'est à cet oxygène atomique que SEMENOFF (77) attribue le rôle de centre actif de la réaction. Il envisage ainsi la réaction :



qui serait suivie de la désactivation de la molécule d'anhydride carbonique selon :

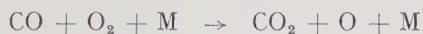


avec émission caractéristique ou suivant la réaction :



qui serait initiatrice de la réaction en chaînes ramifiées.

Une variante de ce mécanisme est fournie par HADMAN, THOMPSON et HINSHELWOOD (78) qui admettent la réaction hétérogène de création des centres actifs (les atomes d'oxygène) :



Enfin l'interruption des chaînes est toujours supposée être la conséquence de la perte des atomes d'oxygène pour la réaction intéressée.

Tel est, très brièvement résumé, le processus réactionnel attribué à la combustion de l'oxyde de carbone. Si l'on retient l'hypothèse de HADMAN, THOMPSON et HINSHELWOOD selon laquelle les atomes d'oxygène sont créés en majorité sur les parois, notre hypothèse de la dissociation hétérogène du cyanogène peut expliquer, par l'adsorption préférentielle du cyanogène, le rôle inhibiteur de celui-ci sur la réaction oxyde de carbone-oxygène. L'inhibition porterait alors sur l'acte primaire du processus d'oxydation de l'oxyde de carbone.

Cette hypothèse, pour valable qu'elle soit, explique mal que l'inhibition de la réaction vive soit totale, quelle que soit la quantité de cyanogène présente dans le mélange, jusqu'à l'instant où, sans qu'il y ait d'accélération observable, la flamme à long retard paraît. En effet, la réaction primaire de création des centres actifs ne doit pas être extrêmement rapide, surtout en fin de réaction de combustion lente du cyanogène où la concentration en oxygène du mélange gazeux est relativement faible. Aussi pensons-nous que l'action inhibitrice du cyanogène porte plutôt sur le processus accéléré de la réaction oxyde de carbone-oxygène : c'est-à-dire sur le processus de ramification des chaînes réactionnelles.

Nous avons montré que la réaction cyanogène-oxygène est homogène et procède de radicaux cyanogène créés sur les parois. L'existence de ces radicaux de grande réactivité dans le mélange gazeux permet d'envisager la capture de la majorité des atomes d'oxygène présents, produits ou non par la réaction primaire oxyde de carbone-oxygène, et, par suite, l'interruption de la majorité des chaînes réactionnelles ramifiées.

La sensibilité de l'action inhibitrice du cyanogène sur la réaction explosive de combustion de l'oxyde de carbone s'explique alors plus facilement par le fait qu'elle ne porte que sur la ramification des chaînes : à l'instant où la concentration en radicaux cyanogène du mélange gazeux ne permet plus l'interruption des réactions en chaînes ramifiées génératrices de l'explosion, celle-ci a lieu.

CONCLUSION

L'étude de la combustion du cyanogène a été effectuée par la méthode statique, à des pressions inférieures à la pression atmosphérique, en utilisant comme comburant l'air ou l'oxygène dilué ou non par addition d'un gaz chimiquement inerte : l'argon ou l'hélium.

I. LIMITES D'EXPLOSION. LIMITES D'AUTO-INFLAMMATION

La détermination des limites d'explosion des mélanges homogènes de cyanogène et d'air, réalisée pour tout le domaine des concentrations, a permis l'établissement des limites d'auto-inflammation du cyanogène dans l'air.

L'existence du phénomène de détonation pour certains mélanges de cyanogène et d'oxygène s'est opposée à la détermination des limites d'auto-inflammation des mélanges de cyanogène et d'oxygène. Cependant il a été possible de définir des limites d'explosion pour les mélanges de cyanogène et d'oxygène de concentrations élevées en cyanogène.

Ces études ont mis en évidence les faits suivants :

Existence de flammes normales blanches pour les mélanges de concentrations relativement élevées en oxygène, et de flammes normales violettes pour les mélanges de concentrations élevées en cyanogène.

La transition entre ces deux types de flammes se réalise sur un étroit domaine de concentrations, commun aux mélanges de cyanogène et d'air et de cyanogène et d'oxygène si l'on exprime les concentrations selon le rapport combustible/comburant des mélanges gazeux étudiés.

La réaction cyanogène-oxygène obéit à la loi d'ARRHÉNIUS.

Existence de flammes secondaires dites « à longs retards » qui se produisent au-dessous des limites d'explosion pour les mélanges de cyanogène et d'air ou de cyanogène et d'oxygène de concentrations élevées en oxygène.

II. LA RÉACTION LENTE

L'étude des réactions lentes conduisant aux différentes flammes observées, effectuée par enregistrement des variations de pression qui se produisent, durant la réaction lente, à l'intérieur de la chambre de réaction, a permis d'établir les faits suivants :

Le phénomène des « flammes à longs retards » est un phénomène secondaire de la réaction de combustion du cyanogène. La flamme à long retard est la combustion vive de l'oxyde de carbone résultant de la réaction lente de combustion du cyanogène :



L'oxyde de carbone, accumulé durant toute la réaction lente, subit lui-même une oxydation lente en anhydride carbonique, mais cette réaction est inhibée par le cyanogène.

La flamme à long retard marque la fin de la réaction lente de combustion du cyanogène selon la réaction I.

La flamme normale de combustion explosive du cyanogène correspond à l'accélération de la réaction I.

Les variations de couleur, observées sur ce phénomène explosif, résultent des contributions respectives, à la réaction vive globale, de la réaction 1 et de la réaction de combustion vive de l'oxyde de carbone.

De ce point de vue, la flamme violette, correspondant à la réaction 1, apparaît comme la flamme vraie de combustion du cyanogène.

III. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE LA VITESSE DE RÉACTION CYANOGENE-OXYGENE

La détermination des constantes de la vitesse de la réaction cyanogène-oxygène a été réalisée par une méthode nouvelle déduite du processus réactionnel du phénomène des flammes à longs retards.

La réaction cyanogène-oxygène apparaît d'ordre 2 et d'ordres partiels 1 relativement aux réactifs.

L'énergie d'activation apparente de la réaction a été trouvée égale à 72 400 cal/mole.

IV. CARACTÈRES DU PHÉNOMÈNE EXPLOSIF

L'étude des influences comparées de trois gaz chimiquement inertes (azote, argon et hélium), dans la réaction de combustion du cyanogène, a permis de préciser le caractère du phénomène explosif de la flamme normale, blanche ou violette, du cyanogène.

Moyennant certaines hypothèses concernant le facteur de transfert d'énergie thermique d'un mélange gazeux, l'application de la relation générale de la théorie thermique des réactions explosives a fait l'objet d'une bonne vérification.

V. LES FACTEURS HÉTÉROGÈNES DE LA RÉACTION

L'influence des facteurs hétérogènes sur la combustion du cyanogène a été réalisée par l'observation de l'influence des dimensions et de la nature chimique de la chambre de réaction sur les limites d'explosion.

La relation classique : $dp = Cte$ reliant, toutes choses égales d'ailleurs, la pression limite d'explosion d'un mélange combustible au diamètre de la chambre de réaction, a été vérifiée.

La modification de la surface interne de la chambre de réaction (en silice fondue transparente) par introduction d'alumine (bayerite) répartie régulièrement sur les parois a mis en évidence le caractère hétérogène de l'initiation de la réaction cyanogène-oxygène : la dissociation du cyanogène.

L'ensemble des observations et des déterminations effectuées au cours de cette étude a permis d'établir l'interprétation suivante de la réaction de combustion du cyanogène :

a) La combustion du cyanogène procède de la dissociation du cyanogène, réaction hétérogène catalysée, préalable à toute réaction d'oxydation.

b) La réaction d'oxydation s'opère en deux temps :

1) Oxydation des radicaux cyanogène, provenant de la dissociation du cyanogène, en oxyde de carbone ; cette réaction a été précisée par la détermination des constantes de vitesse.

2) Oxydation de l'oxyde de carbone formé en anhydride carbonique : réaction consécutive à la précédente et compétitive de cette réaction mais subissant une inhibition de la part du cyanogène.

c) La combustion du cyanogène est une réaction de caractère thermique prépondérant.

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES GÉNÉRAUX CONSULTÉS

- Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs, E. MALLARD et H. LE CHATELIER (Paris, 1883, Masson).
- Flame and combustion in gases, W. A. BONE, D. T. TOWNEND (London, 1927, Longmans).
- The kinetics of chemical change in gaseous systems, C. N. HINSHELWOOD (Oxford, 1933, Clarendon Press).
- L'inflammation et la combustion explosive en milieu gazeux, M. PRÉTTRE (Paris, 1933, Hermann et C^{ie}).
- Chemical kinetics and chain reactions, N. N. SEMENOFF (Oxford, 1935, Clarendon Press).
- Réactions en chaînes, M. PRÉTTRE (Paris, 1936, Hermann et C^{ie}).
- Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques, M. LETORT (Paris, 1937, Hermann et C^{ie}).
- Combustion, flame and explosion in gases, B. LEWIS, G. VON ELBE (New York, 1938, Academic Press Inc. Publ.).
- Explosion and combustion processes in gases, W. JOST (New York, 1946, Mc Graw Hill).
- Textbook of physical chemistry, S. GLASSTONE (New York, 1946, Van Nostrand).
- Chemical kinetics, K. J. LAIDLER (New York, 1950, Mc Graw Hill).
- Flames, A. G. GAYDON, H. G. WOLFHARD (London, 1953, Chapman).

RÉFÉRENCES

- | | |
|--|---|
| (1) MALLARD (E.) et LE CHATELIER (H.). — <i>Ann. des Mines</i> , 4 , 274 (1883). | GROSSE (A. V.). — <i>J. A. C. S.</i> , 75 , 499 (1953). |
| (2) DIXON (H. B.) et COWARD (H. F.). — <i>J. Chem. Soc.</i> , 95 , 514 (1909). | (22) TAFFANEL (J.) et LE FLOCH (G.). — <i>C. R.</i> , 156 , 1544 (1913) ; 157 , 469, 595, 714 (1913). |
| (3) NERNST (W.). — <i>Theoretische Chemie</i> , IV , 4 (1903). | (23) MASON (W.) et WHEELER (R. V.). — <i>J. Chem. Soc.</i> , 121 , 2079 (1922) ; 125 , 1809 (1924). |
| (4) BODENSTEIN (M.). — <i>Zts. Phys. Chem.</i> , 85 , 329 (1913). | (24) PRÉTTRE (M.). — <i>Thèse</i> (Paris, 1931). |
| (5) HINSHELWOOD (C. N.) et GIBSON (C. H.). — <i>Proc. Roy. Soc.</i> , 119 , 591 (1928). | (25) BARON (J.). — <i>Thèse</i> (Nancy, 1937). |
| (6) SEMENOFF (N. N.). — <i>Z. für Phys.</i> , 48 , 571 (1928). | (26) DUGLEUX (P.). — <i>Thèse</i> (Paris, 1949). |
| (7) CHRISTIANSEN (J. A.). — <i>J. Phys. Chem.</i> , 28 , 145 (1924). | (27) FRÉLING (E.) et DUGLEUX (P.). — <i>Rev. Inst. Franç. Pétrole</i> , 7 , 103 (1952). |
| (8) BUNSEN (R. G.). — <i>Ann. Chim. Phys.</i> , 38 , 357 (1853). | (28) GAY-LUSSAC (J. L.). — <i>Ann. Chim.</i> , 95 , 176 (1815). |
| (9) DIXON (H. B.). — <i>J. Chem. Soc.</i> , 49 , 384 (1886). | (29) MOISSAN (H.). — <i>Thèse</i> (Paris, 1882). |
| (10) — <i>Phil. Trans.</i> , 183 , 116 (1893). | (30) RHODES (F. H.). — <i>Ind. Engng</i> , 4 , 652 (1912). |
| (11) SMITHELLS (A.) et DENT (B. E.). — <i>J. Chem. Soc.</i> , 65 , 603 (1894). | (31) PASCAL (P.). — <i>Traité de Chimie Minérale</i> (Paris, 1932). |
| (12) HADOW (H. J.) et HINSHELWOOD (C. N.). — <i>Proc. Roy. Soc.</i> , 132 A , 375 (1931). | (32) BRINER (E.) et WROCZINSKI (A.). — <i>C. R.</i> , 151 , 314 (1910). |
| (13) THORNTON (W. N.). — <i>Phil. Mag.</i> , 33 , 190 (1917). | (33) SCHUTZEMBERGER (P.). — <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 35 , 315 (1880). |
| (14) BERL (E.) et BARTH (K.). — <i>Ztsch. Elektrochem.</i> , 39 , 73 (1933). | (34) ROBERTSON (N. C.) et PEASE (R. N.). — <i>J. A. C. S.</i> , 64 , 1880 (1942). |
| (15) PANNETIER (G.) et LAFFITTE (P.). — <i>C. R.</i> , 226 , 341 (1948). | (35) JAMES (H.) et LAFFITTE (P.). — <i>C. R.</i> , 236 , 811 (1953). |
| (16) PANNETIER (G.). — <i>Thèse</i> (Paris, 1948). | (36) — <i>C. R.</i> , 236 , 1038 (1953). |
| (17) DOLIQUE (R.). — <i>Bull. Soc. Chim.</i> , 5 , 2347 (1936). | (37) SEMENOFF (N. N.). — <i>Chem. kinetics and chain reactions</i> (Oxford, 1935). |
| (18) PANNETIER (G.). — <i>C. R.</i> , 228 , 478 (1949). | (38) FRÉLING (E.) et LAFFITTE (P.). — <i>C. R.</i> , 208 , 1905 (1939). |
| (19) — <i>C. R.</i> , 228 , 1214 (1949). | — <i>Trans. Faraday Soc.</i> , 42 , 328 (1946). |
| (20) THOMAS (N.), GAYDON (A. G.) et BREWER (L.). — <i>J. Chem. Phys.</i> , 20 , 369 (1952). | (39) DUGLEUX (P.) et FRÉLING (E.). — <i>Rev. Inst. Franç. Pétrole</i> , 4 , 459 (1949). |
| (21) CONWAY (J. B.), WILSON (R. H. Jr) et | (40) NEUMANN (M. B.) et EGOROW (L. N.). — <i>Phys. Z. D. Sowjetunion</i> , 1 , 700 (1932). |

- (41) ANDREJEW (E. A.) et NEUMANN (M. B.). — *Phys. Z. D. Sowjetunion*, **4**, 14 (1933).
- (42) HADMAN (G.), THOMPSON (H. W.) et HINSHELWOOD (C. N.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A 138**, 297 (1932).
- (43) VANPEE (M.). — *Bull. Soc. Belge*, **62**, 285 et 468 (1953).
- (44) FARKAS (A.) et MELVILLE (H. W.). — *Experimental methods in gas reactions* (London, 1939).
- (45) WARTEMBERG (H. VON) et SCHUTZA (H.). — *Z. Phys. Chem.*, **A 164**, 386 (1933).
- (46) KOBE (K. A.) et LONG (E. G.). — *Petroleum Refiner*, **29**, 5, 89 (1950).
- (47) GUÉRIN (H.). — *Traité de manipulations et d'analyses des gaz*, 473 (1952).
- (48) NAGY-ILOSWAY (L. VON). — *Bull. Soc. Chim.*, **2**, 347 (1889).
- (49) WINNING (W. I. H.). — *J. Chem. Soc.*, 926 (1954).
- (50) GRAY (P.), LEE (J. C.). — *Research VII*, n° 1 (1954). — *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 719 (1954).
- (51) BERTHELOT (M.) et VIEILLE (P.). — *C. R.*, **94**, 820 (1882); **95**, 151 et 199 (1882); **98**, 646 (1884).
- (52) DIXON (H. B.). — *J. Chem. Soc.*, **49**, 384 (1886). — *Trans. Chem. Soc.*, **69**, 759 (1896).
- (53) CAMPBELL (C.). — *J. Chem. Soc.*, **121**, 2483 (1922).
- (54) LAFFITTE (P.) et JAMES (H.). — *Fifth Symposium international on Combustion* (Pittsburgh, 1954).
- (55) FRANK-KAMENETZKY (D. A.). — *Acta physico-chimica U. R. S. S.*, **X**, 365 (1939). — *C. R. Acad. Sci. U. R. S. S.*, **18**, 413 (1938).
- (56) WEBER (W.). — *Ann. Phys.*, **54**, 481 (1917).
- (57) TODES (O. M. VON). — *Acta Physicochimica U. R. S. S.*, **5**, 785 (1936).
- (58) KAYE (G. W.), LABY (T. H.). — *Phys. and Chem. Constantes* (London, 1936).
- (59) ANDRUSSOW (Leonid von). — *Z. Elektrochem.*, **56**, 54 (1952).
- (60) PEASE (R. N.). — *J. A. C. S.*, **51**, 1839 (1929); **52**, 5106 (1930).
- (61) WARREN (D. R.), EGERTON (A. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A 204**, 465 (1951); **A 211**, 86 (1952); **A 211**, 96 (1952).
- (62) BROATCH (W. N.), McEWAN (A. C.) et TIPPER (C. F.). — *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 576 (1954).
- (63) WARREN (D. R.). — *Fuel*, **33**, 203 (1954).
- (64) IMELIK (B.), PETITJEAN (M.), PRETTRE (M.). — *C. R.*, **238**, 900 (1954).
- (65) VAN'T HOFF (J.). — *Études de Dynamique chimique* (1884).
- (66) TODES (O. M. VON), MALENTJEV (P.). — *Acta physicochimica U. R. S. S.*, **XI**, 153 (1939).
- (67) ALLEN (A. O.), RICE (O. K.). — *J. A. C. S.*, **57**, 310 (1935).
- (68) RICE (O. K.), ALLEN (A. O.), CAMPBELL (H. C.). — *J. A. C. S.*, **57**, 2212 (1935).
- (69) WHITE (J. U.). — *J. Chem. Phys.*, **8**, 459 (1940).
- (70) GOLDFINGER (P.). — *Bull. Soc. Chim. Belge*, **56**, 9 (1947).
- (71) HOGNESS (T. R.), LIU-SCHENG T'SAI. — *J. A. C. S.*, **54**, 123 (1932).
- (72) LONG (L. H.). — *Proc. Roy. Soc.*, **A 198**, 62 (1949).
- (73) MAC DOWELL (C. A.), WARREN (D. R.). — *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 1084 (1952).
- (74) COTTREL (T. L.). — *The Strengths of chemical bonds* (London, 1954).
- (75) KONDRATJEW (V.). — *Z. phys.*, **63**, 322 (1930).
- (76) GAYDON (A. G.). — *Trans. Faraday Soc.*, **42**, 292 (1946).
- (77) SEMENOFF (N. N.). — *Chem. Rev.*, **6**, 347 (1929).
- (78) HADMAN (G.), THOMPSON (H. W.), HINSHELWOOD (C. N.). — *Proc. Roy. Soc.*, **137**, 87 (1932).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
Historique	6
Méthode et appareillage	7
Préparation du cyanogène et des mélanges combustibles. Contrôle analytique	8
Étude préliminaire : la polymérisation du cyanogène	10
PREMIÈRE PARTIE. — ÉTUDE DES FACTEURS CHIMIQUES DE LA RÉACTION	11
Chapitre I. — Déterminations expérimentales des limites d'explosion des mélanges de cyano- gène et d'air	12
Chapitre II. — Les flammes à longs retards des mélanges explosifs cyanogène-air	17
Chapitre III. — Étude de la réaction lente de combustion du cyanogène	26
Chapitre IV. — Détermination des constantes caractéristiques de la réaction de combustion du cyanogène	45
Chapitre V. — Déterminations expérimentales des limites d'explosion des mélanges de cyano- gène et d'oxygène	55
DEUXIÈME PARTIE. — INFLUENCE DES FACTEURS PHYSIQUES SUR LA RÉACTION DE COMBUSTION DU CYANOGENE	59
Chapitre I. — Influence des gaz chimiquement inertes	60
Chapitre II. — Influence des facteurs physiques hétérogènes	67
DISCUSSION GÉNÉRALE	73
CONCLUSION	86
BIBLIOGRAPHIE	88

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

APPLICATION DES MÉTHODES MAGNÉTIQUES
A L'ÉTUDE DES CATALYSEURS

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 mars 1955

*Le Doyen
de la Faculté des Sciences,*

J. PÉRÈS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Recteur de l'Académie
de Paris,*

J. SARRAILH

